TERMODINAMICA
MOT - 011

MAGÍN LAPUERTA AMIGO

JUAN JOSÉ HERNÁNDEZ ADROVER

ROSARIO BALLESTEROS YAÑEZ

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE CASTILLA - LA MANCHA

TERMODINAMICA - MAGIN LAPUERTA - JUAN JOSE HERNÁNDEZ - ROSARIO BALLESTEROS

Física de Area

INDICE

PROLOGO 7

INDICE 9

TEMA 1. CONCEPTOS BASICOS DE TERMODINAMICA 15

1.1. Termodinámica. Origen y definición. 17

1.2. Sistema termodinámico y variables termodinámicas. 17

1.3. Transformaciones termodinámicas. 18

1.4. Variables extensivas e intensivas y funciones de estado. 18

1.5. Energía interna. 18

1.6. Calor y trabajo. 19

1.7. Gas ideal, gas perfecto, gases reales y ecuaciones de estado. 20

1.8. Primer principio de la Termodinámica para sistemas cerrados. 22

1.9. Expresión matemática de la energía interna 22

1.10. Relación de Mayer 23

1.11. Transformación politrópica 23

1.12. Exponente adiabático 25

1.13. Otras transformaciones termodinámicas características 25

1.14. Enunciados del segundo principio de la Termodinámica 27

1.15. El ciclo de Carnot 29

1.16. El teorema de Clausius 29

1.17. Entropía 30

Bibliografía 33

Cuestiones 33

TEMA 2. PRIMER PRINCIPIO PARA SISTEMAS ABIERTOS 37

2.1. Entalpía. 39

2.2. Primer principio para sistemas abiertos. 40

2.3. Primer principio en régimen permanente. 41

2.3.1. Hipótesis y planteamiento 41

2.3.2. Trabajo técnico 42

2.3.3. Aplicaciones 43

2.3.4. Entalpía de remanso 44

2.3.5. Rendimiento isoentrópico 45

2.3.6. Ecuación de Bernoulli 45

2.4. Primer principio en régimen transitorio 46
Bibliografía 47
Cuestiones 48

TEMA 3. ESTUDIO TERMODINAMICO DE SUSTANCIAS PURAS 51
3.1. Comportamiento de una sustancia pura. 53
3.2. Funciones de estado termodinámicas y relaciones de Maxwell. 54
3.3. Determinación de la entalpía de cambio de fase. 56
3.4. Título en sistemas multifásicos. 57
3.5. Cálculo de funciones de estado termodinámicas en sistemas bifásicos. 58
3.6. Ecuación de estado de Van der Waals 58
3.7. Variables reducidas y ley de estados correspondientes 60
3.8. Factor de compresibilidad 60
3.9. Otras ecuaciones de estado 63
3.10. Relación de Mayer para gases reales 65
3.11. Coeficiente de Joule-Thompson 66
3.12. Coeficientes de dilatación y piezotérmicos 67
Bibliografía 68
Cuestiones 68

TEMA 4. CICLOS TERMODINAMICOS 71
4.1. Definición y clasificaciones. 74
4.2. Ciclos directos para sistemas abiertos con fluido condensable 74
4.2.1. Ciclo de Carnot 74
4.2.2. Ciclo de Rankine simple 75
4.2.3. Ciclo de Rankine con recalentamiento 75
4.2.4. Ciclo de Rankine con recalentamiento intermedio 76
4.2.5. Ciclo de Rankine con regeneración 77
4.3. Ciclos directos para sistemas abiertos con fluido no condensable 79
4.3.1. Ciclo Brayton simple 79
4.3.2. Ciclo Brayton con recalentamiento y enfriamiento intermedio 81
4.3.3. Ciclo Brayton con regeneración 82
4.4. Ciclos directos para sistemas cerrados 83
4.4.1. Ciclo Otto o de combustión a volumen constante 83
4.4.2. Ciclo Diesel o de combustión a presión constante 84
4.4.3. Ciclo mixto o de presión limitada 86
4.4.4. Ciclo Stirling 87

4.4.5. Ciclo Ericsson 88
4.4.6. Presión media indicada 89
4.5. Ciclos inversos *89*
4.5.1. Ciclo de Carnot inverso 90
4.5.2. Ciclo de compresión de vapor teórico 91
4.5.3. Ciclo de compresión de vapor real 92
4.5.4. Ciclo de compresión de vapor múltiple 93
4.5.5. Ciclo inverso de aire estándar 94
4.5.6. Otros ciclos de sistemas de refrigeración y licuefacción 94
Bibliografía *94*
Cuestiones *95*

TEMA 5. FLUJO EN CONDUCTOS **97**
5.1. Introducción *99*
5.2. Hipótesis adoptadas *99*
5.3. Ecuaciones para definir la variación de sección de un conducto *100*
5.4. Aplicación a toberas y difusores *101*
5.5. Condiciones críticas del flujo *102*
5.6. Diseño de toberas y difusores *105*
5.7. Efecto de las irreversibilidades del flujo sobre toberas y difusores *105*
5.8. Descarga de un depósito *106*
5.8.1. Coeficiente de descarga 107
5.8.2. Efecto de las irreversibilidades 107
5.8.3. Comparación con descarga de un fluido incompresible 107
5.9. Comportamiento de una tobera en condiciones fuera de diseño *108*
Bibliografía *109*
Cuestiones *109*

TEMA 6. TERMODINAMICA DE SISTEMAS MULTI-COMPONENTES **113**
6.1. Introducción *115*
6.2. Propiedades molares parciales o específicas parciales *115*
6.3. Cambio de propiedades de mezcla *119*
6.4. Termodinámica química *120*
6.5. Fugacidad. Coeficientes de fugacidad. Actividad *122*
6.5.1. Definiciones 122
6.5.2. Aplicación a gases ideales 124
6.5.3. Aplicación a gases reales, puros y como componentes de una mezcla 124

6.5.4. Aplicación a mezclas de gases reales 127

6.6. Criterio de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes *127*

Bibliografía *129*

Cuestiones *129*

APENDICE. TEMA 6. RESPUESTAS A LAS CUESTIONES PLANTEADAS **133**

TEMA 1. CONCEPTOS BASICOS DE TERMODINAMICA

1.1. Termodinámica. Origen y definición.

La Termodinámica es la ciencia que estudia las transformaciones energéticas entre cualquiera de las formas de energía. Etimológicamente, hace alusión a la transformación de calor (thermos) a potencia (dynamis), aunque otras muchas transformaciones energéticas están igualmente sujetas a las leyes de la termodinámica. Es una ciencia experimental, pues se basa en dos principios no demostrables, derivados de la observación.

La Termodinámica nace en el siglo XIX por la necesidad de explicar el comportamiento de las primeras máquinas térmicas de vapor, que sin cuerpo de doctrina en el que apoyarse, se construyeron con éxito años antes (Savery, 1697, Newcomen, 1712 y Watt, 1770). Los principales artífices de la Termodinámica fueron J.P. Joule, R. Mayer, W. Rankine, R. Clausius, Lord Kelvin y S. Carnot, entre 1825 y 1870.

La Termodinámica tiene varios apellidos que denotan diferentes planteamientos de esta ciencia. La Termodinámica Clásica alude a las transformaciones energéticas desde un punto de vista macroscópico, al contrario que la Termodinámica estadística, útil para explicar el comportamiento de las sustancias desde el nivel molecular. La Termodinámica Técnica expresa un interés específico en la aplicación a las máquinas térmicas, y se aborda desde una óptica siempre macroscópica. La Termodinámica Química incide en el estudio del comportamiento de sustancias sometidas a procesos de mezcla o de reacción química. Por último, la denominación de Termodinámica Aplicada es más académica y enfatiza en el carácter práctico de la disciplina impartida. En una asignatura de segundo curso de una Escuela de Ingeniería Industrial, entendemos que debe incluirse fundamentalmente a la Termodinámica Técnica, sin olvidar alguna pincelada de Termodinámica Química, cuya aplicación puede ser igualmente importante en la Industria.

1.2. Sistema termodinámico y variables termodinámicas.

Un sistema termodinámico es una cantidad de materia limitada por una superficie o frontera. Esta puede ser real o imaginaria, puede ser fija o móvil. El sistema termodinámico puede ser abierto, si a través de esa superficie entra o sale masa, cerrado, si ni entra ni sale masa, o aislado, si no sólo no entra ni sale masa, sino que tampoco existen intercambios energéticos con el exterior.

El estado de un sistema termodinámico puede definirse por las llamadas coordenadas o variables termodinámicas. Si el sistema es homogéneo, dicho estado queda definido con solo tres variables, que pueden ser p (presión), V (volumen) y T (temperatura), o bien pueden ser p, v (volumen específico) y T, o bien p, ρ (densidad), T. Una cuarta variable sobredefiniría. Además, dichas variables pueden relacionarse por medio de una ecuación de estado. En el caso de que el sistema no sea homogéneo, o bien sea multifásico, la mencionada información debe completarse con distribuciones espaciales de dichas variables, o con la descripción termodinámica de cada fase, como por ejemplo: v_l, v_g.

1.3. Transformaciones termodinámicas.

Las transformaciones energéticas entre sistemas termodinámicos, es decir las transformaciones termodinámicas, pueden clasificarse de varias maneras. En primer lugar puede hablarse de transformaciones reversibles y de transformaciones irreversibles. Las primeras son aquéllas en las que durante toda la transformación sus variables termodinámicas permanecen uniformes en todo el sistema termodinámico, es decir, no podrían encontrarse diferencias de temperatura, presión o densidad entre distintas partes del sistema. Equivalen, por tanto a una sucesión de estados de equilibrio, similares a los que corresponderían a sistemas estáticos. Por eso se dice que una transformación reversible puede abordarse como un proceso cuasi-estático. La reversibilidad alude a que en estas condiciones cualquier proceso podría invertir su dirección para volver al estado inicial. Por el contrario, durante las transformaciones irreversibles, como son todas las reales, sí existen diferencias de presión y temperatura entre partes del sistema y entre éste y el ambiente. La vuelta a las condiciones iniciales no es posible sin la intervención de un agente externo.

También puede distinguirse entre transformaciones abiertas, aquéllas en las que el estado termodinámico final no coincide con el inicial, y las cerradas, también llamadas ciclos, en los que el estado final recupera las condiciones iniciales.

1.4. Variables extensivas e intensivas y funciones de estado.

Son variables intensivas aquéllas cuya magnitud no depende de la masa del sistema, mientras que son extensivas aquéllas cuyo valor es proporcional a la masa. Las primeras hacen referencia a las partículas que componen el sistema, mientras que las segundas se refieren al sistema en su conjunto. Son variables intensivas la presión, la temperatura, la densidad y todas las magnitudes específicas o molares. Estas últimas se denotan con letras minúsculas, y se calculan a partir de sus correspondientes variables extensivas, escritas con mayúsculas:

$$u=U/m \text{ (J/kg)} \quad \text{ó} \quad u=U/n \text{ (J/kmol)}$$

$$h=H/m \text{ (J/kg)} \quad \text{ó} \quad h=H/n \text{ (J/kmol)}$$

$$s=S/m \text{ (J/kgK)} \quad \text{ó} \quad s=S/n \text{ (J/kmolK)} \tag{1.1}$$

$$w=W/m \text{ (J/kg)}$$

$$q=Q/m \text{ (J/kg)}$$

De las anteriores variables, algunas (U, H, S) son funciones de estado, porque están definidas por sus coordenadas termodinámicas, y otras (W, Q) no lo son, porque expresan energías en tránsito. Por eso, no puede afirmarse que un sistema posee calor o trabajo, sino que lo recibe o lo cede o realiza.

1.5. Energía interna.

La energía interna es una variable de estado que expresa el contenido energético de una sustancia independientemente de su marco de referencia externo, es decir independientemente de sus energías macroscópicas como son la energía potencial debidas a la altura y velocidad del conjunto del sistema. La energía interna comprende

por tanto al conjunto de las energías microscópicas de la sustancia, como son las cinéticas (traslacional, rotacional y oscilatoria) y las potenciales (fuerzas de cohesión molecular, de tensión superficial, energía elástica, potenciales eléctricos y magnéticos, y también sus energías química y nuclear). Otro tipo de desglose permitiría distinguir como componentes de la energía interna a la energía sensible, asociada a la temperatura (e identificable con las energías cinéticas microscópicas); la energía latente, asociada a las fuerzas intermoleculares que se liberan durante un cambio de fase; la energía química, que se asocia a las fuerzas provocadas por los enlaces atómicos, que varían al reaccionar químicamente las moléculas, y la energía nuclear, asociada a los enlaces en el núcleo del átomo.

La energía interna expresa la energía térmica de un sistema cerrado, puesto que no existen otras aportaciones energéticas por entradas y salidas de masa. Si además el recinto es rígido (volumen constante), la variación de energía interna se identifica con el calor intercambiado por el sistema. Por todo ello, en sistemas termodinámicos cerrados, la energía interna es la variable más utilizada.

1.6. Calor y trabajo.

El calor y el trabajo son energías en tránsito y por tanto no funciones de estado. El primero es energía térmica en tránsito y el segundo energía mecánica en tránsito. Los cuerpos no tienen calor ni trabajo, sino que los intercambian: absorben o ceden calor y reciben o realizan trabajo. El criterio de signos aceptado en termodinámica técnica establece que calor absorbido y trabajo realizado son positivos, y que calor cedido y trabajo recibido son negativos. Ello condiciona los signos en la formulación de los principios de la Termodinámica. Según este criterio no toda forma de energía entrante en el sistema es positiva ni toda la saliente es negativa, sino que depende de si es calor o trabajo.

Aunque a primera vista el calor se identifica con la temperatura, esto es falso pues un sistema puede absorber calor y enfriarse y puede cederlo y calentarse. Existe, de hecho una variable que cuantifica precisamente la variación relativa entre el calor y la temperatura, como es la capacidad calorífica, o su correspondiente variable intensiva, el calor específico:

$$C=\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\ (\mathrm{J/K}) \qquad c_e=\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\ (\mathrm{J/kgK}) \tag{1.2}$$

Variable cuyo valor numérico no tiene porqué ser positivo. Es habitual manejar valores medios constantes del calor específico de un gas en un proceso, válidos para un rango de temperaturas. Existen además dos variables especialmente interesantes, que corresponden a casos particulares del mencionado calor específico. Son el calor específico a volumen constante (c_v) y el de presión constante (c_p):

$$c_v=\left.\frac{\partial q}{\partial T}\right|_v\ (\mathrm{J/kgK}) \qquad c_p=\left.\frac{\partial q}{\partial T}\right|_p\ (\mathrm{J/kgK}) \tag{1.3}$$

Estas variables son características de la sustancia y para una dada, dependen fundamentalmente de la temperatura. Se pueden calcular por medio de correlaciones polinómicas para cada gas, y se encuentran tabuladas tanto directamente como a través

de los coeficientes de dichos polinomios. Por su carácter específico de la sustancia se denominan propiedades termodinámicas, y como tales, se manejan en los desarrollos termodinámicos para plantear y resolver problemas no necesariamente en procesos a volumen y a presión constante.

En cuanto al trabajo, este puede a su vez ser de varios tipos. En sistemas cerrados la forma de trabajo más habitual es el trabajo de dilatación, aunque existen otros posibles como los empleados en vencer campos externos, o el de rozamiento, si el sistema es dinámico. En sistemas abiertos aparecen otras formas de trabajo que se introducirán en su momento.

El trabajo de dilatación, que mecánicamente se expresa a partir de la fuerza y el desplazamiento, se traduce en sistemas termodinámicos en términos de presión y de volumen. Dado que el volumen puede expresarse como producto de la superficie sobre la que se ejerce presión (S) por su desplazamiento (dx):

$$dW=Fdx=pSdx=pdV \qquad \text{e integrando: } W=\int pdV \tag{1.4}$$

Gráficamente puede obtenerse como el área por debajo de la curva que representa una transformación en el diagrama p-v. Esto convierte a dicho sistema de representación en uno de los más interesantes, especialmente en sistemas cerrados.

Si el trabajo de dilatación no es reversible la presión del interior del sistema no tiene por qué ser igual a la presión exterior. En una dilatación ($dV>0$ y $dW>0$) la presión interior supera a la exterior mientras que en una contracción ($dV<0$ y $dW<0$) es la presión exterior la que supera a la interior. En cualquiera de los dos casos, como la fuerza ejercida por el gas del interior debe vencer a la presión externa, el trabajo de dilatación (o de contracción) resulta inferior al que se cuantificaría a partir de las coordenadas termodinámicas del sistema (V y $p_{int}=p$). Por tanto, en general:

$$W=\int p_{ext}dV \leq \int pdV \tag{1.5}$$

correspondiendo la desigualdad al caso irreversible (ya sea dilatación o contracción) y la igualdad al caso reversible. En la práctica, cuando un volumen se dilata bruscamente se genera menos trabajo que el que se generaría reversiblemente, y para contraer bruscamente un volumen se necesita aportar más trabajo (menos negativo) que el que se requeriría reversiblemente.

1.7. *Gas ideal, gas perfecto, gases reales y ecuaciones de estado.*

En 1660 Boyle y Mariotte descubrieron que en procesos isotermos con gases a suficiente temperatura, el producto de la presión por el volumen permanecía constante:

$$pV=\text{cte.} \tag{1.6}$$

Siglo y medio después, en 1802, Gay-Lussac estableció una ley para describir la dilatación de un gas al calentarlo a presión constante. Tomando como variable la temperatura en centígrados (t) la expresó así:

$$V=V_0(1+\alpha t) \tag{1.7}$$

Relacionando los volúmenes ocupados por el gas a dos temperaturas, obtuvo una nueva escala para la temperatura que permitía igualar el cociente de volúmenes al de temperaturas, a presión constante:

$$\frac{V_2}{V_1}=\frac{\frac{1}{\alpha}+t_2}{\frac{1}{\alpha}+t_1}=\frac{T_2}{T_1} \tag{1.8}$$

El cambio de escala consistió en sumar la temperatura en centígrados la inversa del coeficiente de proporcionalidad (α=0.00366), es decir 273.15 grados.

Combinando las dos leyes anteriores se concluye que en un proceso cualquiera (con variaciones de presión y de temperatura), se cumple la siguiente ecuación de estado:

$$pV=mR_mT \tag{1.9}$$

donde R_m es una constante específica de cada gas. Si además se tiene en cuenta la hipótesis de Avogadro, que establece que un mol de cualquier gas ocupa siempre un volumen de 22.4 litros a una temperatura de 273.15 K y 1 atm, se concluye que la anterior ecuación puede expresarse también:

$$pV=nRT \tag{1.10}$$

siendo en este caso R una constante universal para cualquier gas, de valor:

$$R=\frac{pV}{nT}=\frac{1\text{atm}\ 22.4\ \text{l}}{1\ \text{mol}\ 273.15\ \text{K}}=0.082\frac{\text{atm l}}{\text{mol K}}=8314.3\ \text{J/kmolK} \tag{1.11}$$

y pudiéndose calcular la constante másica de la ecuación (1.9) como:

$$R_m=\frac{R}{PM}\quad(\text{J/kgK}) \tag{1.12}$$

Esta ecuación de estado también puede escribirse en función del volumen molar ($pv=RT$) o del volumen específico ($pv=R_mT$). En cualquiera de sus formas, la ecuación describe el comportamiento de los gases con cierta aproximación, y en determinados rangos de presión y de temperatura. En realidad ningún gas la cumple con exactitud. Sin embargo, por su simplicidad es muy útil manejarla en ciertos gases y en ciertas condiciones. Se denomina ecuación de los gases ideales. Si además se asume la hipótesis de que las propiedades c_p y c_v no dependen de la temperatura (lo cual puede ser aceptable en un estrecho rango de ésta), entonces el gas se considera perfecto. Si por el contrario se asume el comportamiento descrito por la mencionada ecuación de estado pero se contempla la variación con la temperatura de c_p y c_v, entonces el gas se llama semiperfecto.

Como se ha dicho, ningún gas se comporta idealmente, por lo que cuando no se hace tal idealización al gas se le denomina real. Existen ecuaciones de estado que se ajustan mucho mejor al comportamiento real de cada gas en un amplio rango de condiciones. Estas ecuaciones, que relacionan las coordenadas termodinámicas entre sí

(por ejemplo, p, v y T), se denominan ecuaciones de estado térmicas, y se estudiarán con más detalle en el Tema 3:

$$p=p\,(v,T) \tag{1.13}$$

Las ecuaciones que expresan la dependencia de c_p y c_v, (y a partir de esta última de la energía interna) con la temperatura (y en todo caso, en los gases reales, con el volumen), se llaman ecuaciones de estado calorificas:

$$u=u(v,T) \tag{1.14}$$

1.8. Primer principio de la Termodinámica para sistemas cerrados.

El primer principio es la ley de conservación de la energía aplicada a los sistemas termodinámicos, aunque más bien habría que decir que la ley de conservación de la energía no es en el fondo más que el primer principio de la Termodinámica. Este principio no demostrable analíticamente se deriva de la observación, y se demuestra por la inexistencia de casos que lo incumplan. Plantea un balance de las energías contenidas o intercambiadas por un sistema, y por tanto establece un límite cuantitativo para las transformaciones termodinámicas. Pueden encontrarse diversos enunciados:

- En un proceso cíclico el calor es igual al trabajo (Clausius, 1850)
- La energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma
- En un sistema cerrado el sumatorio de todas las energías permanece constante
- El motor perpetuo de primera especie es imposible

Este último es más bien una consecuencia, ya que el motor perpetuo de primera especie es en realidad cualquier motor que incumple el primer principio. En cuanto al sumatorio de todas las energías en un sistema cerrado, se compone de las energías en tránsito (Q y W) y las asociadas al sistema, siendo éstas la interna, la cinética y la potencial. Así, en un sistema cerrado y estático la única energía que varía es su energía interna:

$$\mathrm{d}U=\mathrm{d}Q-\mathrm{d}W \quad \text{(J)} \tag{1.15}$$

O en términos específicos: $\mathrm{d}u=\mathrm{d}q-\mathrm{d}w$ (J/kg) (1.16)

O integrando a lo largo de un intervalo: $\Delta U=Q-W$ (J) (1.17)

O derivando con respecto al tiempo: $$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}-\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t}=\dot{Q}-\dot{W} \quad \text{(W)} \tag{1.18}$$

Estas expresiones será necesario generalizarlas cuando existen entradas y/o salidas de masa al sistema (sistema abierto). Ello se abordará en el tema 2.

1.9. Expresión matemática de la energía interna

A partir del primer principio en términos específicos (1.16) y de la expresión del calor específico a volumen constante (1.3), puede observarse que en procesos a volumen

constante, y por tanto con trabajo de dilatación nulo, el calor intercambiado se identifica con la variación energía interna, y por tanto:

$$c_v=\left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v \tag{1.19}$$

De la dependencia de la energía interna con dos de las tres coordenadas termodinámicas puede deducirse el desarrollo general de la expresión diferencial de la energía interna:

$$\mathrm{d}u=\left.\frac{\partial u}{\partial T}\right|_v \mathrm{d}T+\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T \mathrm{d}v = c_v\mathrm{d}T+\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T \mathrm{d}v \tag{1.20}$$

En el caso de que el gas se comporte como gas ideal, el segundo sumando es nulo quedando:

$$\mathrm{d}u=c_v\mathrm{d}T \tag{1.21}$$

Aunque en el primer principio solo intervienen se utilizan las variaciones de energía interna, el valor absoluto de ésta, requiere definir una energía interna en condiciones de referencia, para las que suele tomarse las estándar (25ºC y 1 atm):

$$u=u_0+\int_{T_0}^{T} c_v\,\mathrm{d}T \tag{1.22}$$

1.10. Relación de Mayer

La relación de Mayer establece la diferencia entre los calores específicos a presión y a volumen constante. Se va a desarrollar aquí la expresión de dicha relación para un gas ideal. La variación de la energía interna de un gas ideal puede obtenerse particularizando la expresión (1.21). Si además el calor diferencial intercambiado se expresa según (1.2), y para el trabajo se utiliza (1.4), el primer principio de forma diferencial (1.16) queda:

$$c_e\mathrm{d}T=c_v\mathrm{d}T+p\mathrm{d}v \tag{1.23}$$

Utilizando la forma diferencial de la ecuación de estado de los gases ideales ($R\mathrm{d}T=p\mathrm{d}v+v\mathrm{d}p$) queda:

$$c_e\mathrm{d}T=c_v\mathrm{d}T+R\mathrm{d}T-v\mathrm{d}p \tag{1.24}$$

Y al particularizar esta expresión para un proceso a presión constante desaparece el último término:

$$c_p\mathrm{d}T=c_v\mathrm{d}T+R\mathrm{d}T \quad \rightarrow \quad c_p-c_v=R \tag{1.25}$$

Esta expresión se generalizará en el tema 3 para cualquier gas real. Su principal utilidad es que permite relacionar a través de la constante del gas las propiedades termodinámicas c_p y c_v, y por lo tanto también las funciones energía interna y entalpía, función ésta que se abordará en el tema 2, al plantear el primer principio para sistemas abiertos.

1.11. Transformación politrópica

Cualquier transformación termodinámica es en realidad una transformación politrópica. Su principal signo de identidad es el exponente politrópico, por lo que a veces se entiende por transformación politrópica aquélla que conserva un exponente politrópico constante, cualquiera que éste sea. Las expresiones que pueden obtenerse para una transformación politrópica pueden particularizarse para obtener las correspondientes a otras transformaciones concretas. Por ejemplo, partiendo de nuevo de la expresión (1.23) del primer principio y sustituyendo dT por la expresión diferencial de la ecuación de estado del gas perfecto:

$$\frac{c_v}{R}(p\mathrm{d}v+v\mathrm{d}p)-\frac{c_e}{R}(p\mathrm{d}v+v\mathrm{d}p)+p\mathrm{d}v=0 \tag{1.26}$$

Multiplicando todo por R y agrupando en dp y en dv:

$$(c_v-c_e+R)\,p\mathrm{d}v+(c_v-c_e)\,v\mathrm{d}p=0 \tag{1.27}$$

Aplicando la relación de Mayer (1.25) y dividiendo todo por $(c_v-c_e)pv$:

$$\frac{c_p-c_e}{c_v-c_e}\frac{\mathrm{d}v}{v}+\frac{\mathrm{d}p}{p}=0 \tag{1.28}$$

Definiendo el exponente politrópico como:

$$n=\frac{c_p-c_e}{c_v-c_e} \tag{1.29}$$

queda:

$$n\mathrm{d}\ln v+\mathrm{d}\ln p=0 \tag{1.30}$$

expresión que puede integrarse para dar:

$$pv^n=\mathrm{cte} \tag{1.31}$$

Esta ecuación relaciona las variables presión y volumen, pero combinándola con la ecuación de estado, pueden encontrarse otras que incluyan la temperatura:

$$Tv^{n-1}=\mathrm{cte} \tag{1.32}$$

$$\frac{p^{\frac{n-1}{n}}}{T}=\mathrm{cte} \tag{1.33}$$

En una transformación el exponente politrópico puede sufrir variaciones. Aunque en este caso ya la transformación no se considera politrópica, en ocasiones, particularmente si las variaciones de n no son excesivas, sigue interesando manejar un exponente politrópico medio. Este se obtendría despejando de la expresión (1.30) e integrando a lo largo de las variaciones de presión y de volumen entre dos puntos:

$$n = -\frac{d\ln p}{d\ln v} \rightarrow n = \frac{\ln p_2 - \ln p_1}{\ln v_1 - \ln v_2} \tag{1.34}$$

A partir de la expresión (1.31) es fácil determinar el trabajo de dilatación realizado por el sistema (1.4), entre un instante inicial y otro final:

$$w = \int_1^2 p\,dv = p_1 v_1^n \int_1^2 \frac{p\,dv}{pv^n} = p_1 v_1^n \int_1^2 v^{-n}\,dv = p_1 v_1 v_1^{n-1} \left(\frac{v_2^{-(n-1)} - v_1^{-(n-1)}}{-(n-1)} \right) =$$

$$= \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right] = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{n-1} \tag{1.35}$$

pudiendo utilizarse cualquiera de las tres últimas expresiones en función de que se disponga de la evolución del volumen y de la presión inicial, de la evolución de presión y del volumen inicial, o tanto de la evolución de presión como de la de volumen, respectivamente.

1.12. Exponente adiabático

Cuando a lo largo de una transformación no existe intercambio de calor, se denomina adiabática. Al anularse por tanto el calor específico (c_e=0), la expresión resultante para el exponente politrópico es:

$$n \text{ (transf. adiabática)} = \frac{c_p}{c_v} = \gamma \tag{1.36}$$

A este exponente se le denomina exponente adiabático, o simplemente cociente de calores específicos. Como tanto el calor específico a presión constante como el de volumen constante dependen casi exclusivamente de la temperatura en los gases reales, también el exponente adiabático se considera una propiedad de la sustancia, y puede resultar interesante su manejo incluso en procesos no adiabáticos. Un ejemplo claro de esto son los procesos de derrame que se estudian en el tema 5. Otro ejemplo es el cálculo de la transmisión de calor a partir de la evolución del exponente politrópico de un proceso, a través de la expresión general del calor específico, deducible de (1.29):

$$c_e = \frac{c_p - n c_v}{1-n} = c_v \frac{n-\gamma}{n-1} \tag{1.37}$$

1.13. Otras transformaciones termodinámicas características

Las transformaciones termodinámicas más interesantes para su aplicación a casos reales, o como referencia teórica, son las que se citan a continuación. De ellas, la transformación adiabática proporciona expresiones formalmente similares a la politrópica, pero con el exponente adiabático, mientras que en las demás transformaciones las expresiones resultantes se simplifican.

En la siguiente relación, se indican a la derecha las expresiones que permiten obtener la variación de energía interna, el calor y el trabajo entre dos estados inicial y

final, así como el calor específico y exponente politrópico, siempre para el caso de que el gas se comporte como perfecto:

- Isóbara (p=cte): $\Delta u=c_v(T_2-T_1)$; $q=c_p(T_2-T_1)$; $w=R(T_2-T_1)$; $c_e=c_p$; $n=0$
- Isócora (v=cte): $\Delta u=c_v(T_2-T_1)$; $q=c_v(T_2-T_1)$; $w=0$; $c_e=c_v$; $n=\infty$
- Isoterma (T=cte): $\Delta u=0$; $q=p_1v_1\ln\frac{p_1}{p_2}$; $w=p_1v_1\ln\frac{p_1}{p_2}$; $c_e=\infty$; $n=1$
- Adiabática (q=0): $\Delta u=c_v(T_2-T_1)$; $q=0$; $w=\frac{p_1v_1-p_2v_2}{\gamma-1}$; $c_e=0$; $n=\gamma$

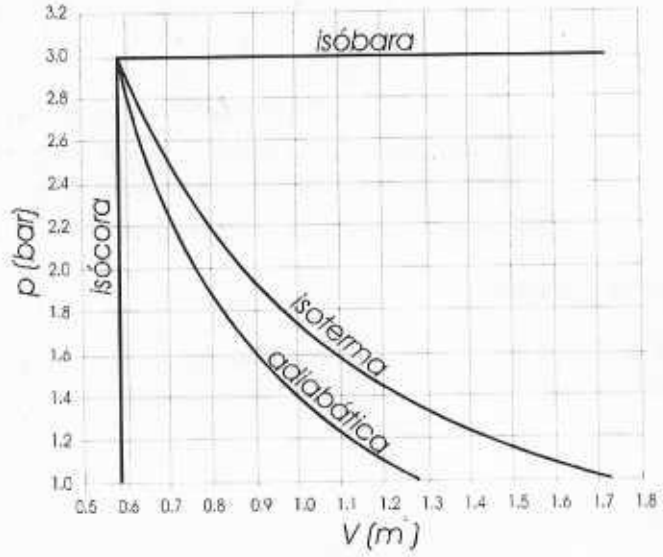


Figura 1.1. Evoluciones típicas en el diagrama p-V

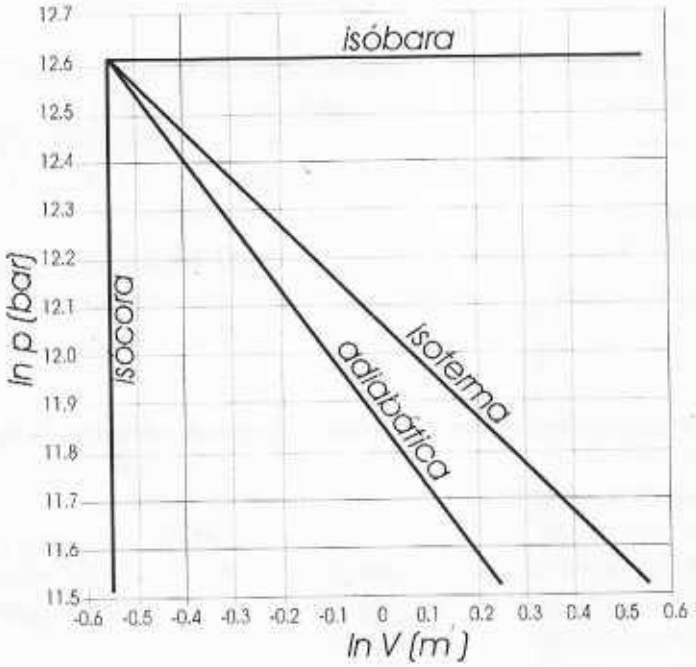


Figura 1.2. Evoluciones típicas en el diagrama lnp-lnV

Las figuras 1.1 y 1.2 muestran estas transformaciones utilizando aire como gas ideal, y partiendo en todos las casos de 3 bar y 600 K. Las unidades son las del S.I. salvo la presión que está expresada en bar. Puede apreciarse, que en coordenadas logarítmicas todas las transformaciones que conserven el exponente politrópico constante son líneas rectas, tal como se deduce de la ecuación (1.30).

1.14. Enunciados del segundo principio de la Termodinámica

El segundo principio de la Termodinámica establece una dirección preferente para las transformaciones energéticas. Esta afirmación general puede concretarse en las siguientes ideas:

- La transformación desde energía mecánica a térmica es natural y puede producirse por completo: Por el contrario, la transformación en dirección contraria (de energía térmica a mecánica) no lo es y requiere un agente externo, constituido por una máquina térmica, y dos focos de temperatura. Además no es posible llevarla a cabo por completo. Como consecuencia, la transformación de energía mecánica en térmica no es reversible, pues la opuesta no puede realizarse con el mismo rendimiento.
- Todo proceso de transferencia másica o energética tiene una dirección espontánea. Por ejemplo, el calor siempre se transmite espontáneamente desde el foco caliente al frío, y nunca podría ocurrir al contrario sin la ayuda de una máquina térmica. Al entrar en contacto dos depósitos conteniendo el mismo gas, el gasto circulará desde el de mayor presión al de menor, y solo podría hacerlo al revés con una máquina. Por último, cuando dos gases entran en contacto tienden a mezclarse por difusión, y solo con ayuda externa podrían separarse.

Estas ideas quedan recogidas en los diversos enunciados del segundo principio, entre los que podemos destacar los siguientes:

- S. Carnot ("Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propes a développer cette puissance", 1824): "*Siempre que exista una diferencia de temperatura, es posible producir potencia motriz (...) pero no se debe jamás esperar, en la práctica, aprovechar toda la potencia motriz de los combustibles*" (a).
- R. Clausius (1850): "*El calor no puede pasar de un cuerpo frío a otro más caliente por sí mismo por un proceso espontáneo (sin compensación)*" (b).
- Lord Kelvin (1851): "*No todo el calor de la fuente caliente puede transformarse en trabajo, sino que parte de este calor deberá cederse a la fuente fría o receptor de calor*" (a) o bien: "*Es imposible por medio de un agente material inanimado, obtener un efecto mecánico de ninguna porción de materia, a base de enfriarla por debajo de la temperatura más baja de los objetos que la rodean*" (b).
- Kelvin-Plank (enunciado debido a Lord Kelvin y M. Plank): "*Es imposible construir un motor que funcione según un ciclo que produzca trabajo e intercambio de calor con un solo recipiente de calor*" (a).
- Ostwald: "*El motor perpetuo de segunda especie es imposible*" (a), entendiéndose por motor perpetuo de segunda especie aquél que transforma en trabajo todo el calor procedente de una sola fuente de calor.

Todos estos enunciados se resumen diciendo que es imposible un proceso según cualquiera de los dos esquemas de la figura 1.3, marcados con las letras (a) y (b). El

esquema (a) se ha representado cediendo calor desde el foco caliente, pero sería igualmente imposible si el calor se cediera desde el frío.

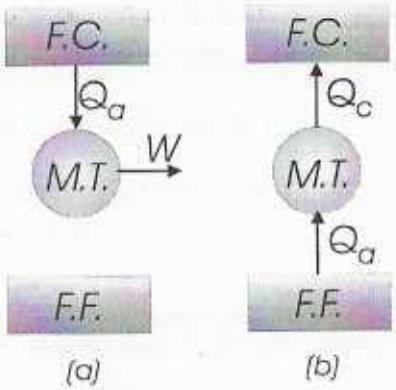


Figura 1.3. Esquemas de transformaciones que incumplen el segundo principio de la Termodinámica

Una consecuencia importante del segundo principio de la Termodinámica es que el rendimiento de una máquina real operando entre focos de temperatura constante es menor que el rendimiento de otra máquina reversible operando entre las mismas temperaturas. Esto se demuestra suponiendo dos máquinas similares una reversible (MR) y otra irreversible (MI) que absorben la misma cantidad de calor, invirtiendo el sentido de operación de la primera (en virtud de su carácter reversible) y sumando el efecto de ambas:

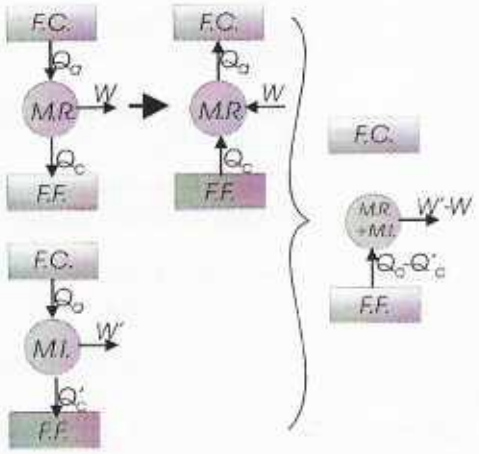


Figura 1.4. Demostración de que la máquina reversible tiene mejor rendimiento que la irreversible.

Si el rendimiento de la máquina irreversible fuera mayor ocurriría que $W'>W$ y que $Q_c>Q_c'$, resultando el esquema de la figura 1.4. Pero éste contradice el segundo principio, luego debe concluirse que $W> W'$. Como los calores absorbidos por las dos máquinas son iguales, esto conduce a que:

$$\eta_R = \frac{W}{|Q_a|} > \frac{W'}{Q_a} = \eta_I \tag{1.38}$$

1.15. El ciclo de Carnot

Antes de formular analiticamente el segundo principio conviene repasar el ciclo de Carnot, como referencia teórica para establecer el máximo rendimiento de la transformación de calor en trabajo. En este ciclo los calores absorbidos y cedidos valen:

$$Q_a=W_{41}=RT_1\ln\frac{V_1}{V_4} \quad ; \quad Q_c=W_{23}=RT_2\ln\frac{V_3}{V_2} \tag{1.39}$$

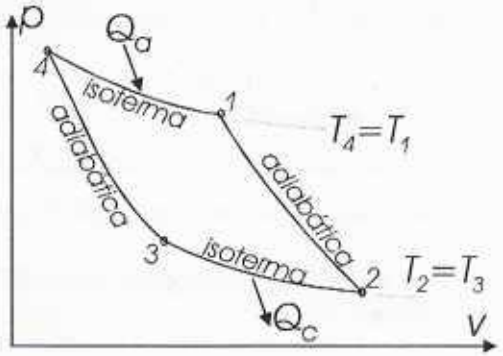


Figura 1.5. Representación del ciclo de Carnot en el diagrama p-v

Aplicando las relaciones entre extremos de las adiabáticas y dividiendo:

$$T_3V_3^{\gamma-1}=T_4V_4^{\gamma-1} \; ; \; T_2V_2^{\gamma-1}=T_1V_1^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_3}{V_2}=\frac{V_4}{V_1} \rightarrow \ln\frac{V_3}{V_2}=-\ln\frac{V_1}{V_4} \tag{1.40}$$

de donde se deduce la siguiente relación entre los calores absorbido y cedido expresados en (1.39):

$$\frac{|Q_a|}{|Q_c|}=\frac{T_1}{T_2}=\frac{T_a}{T_c} \text{ o bien: } \frac{|Q_a|}{T_a}-\frac{|Q_c|}{T_c}=0 \text{ o bien: } \frac{Q_a}{T_a}+\frac{Q_c}{T_c}=0 \tag{1.41}$$

Esta interesante conclusión permite expresar el rendimiento del ciclo de Carnot exclusivamente en función de las temperaturas de los focos frío y caliente:

$$\eta_c=\frac{W}{|Q_a|}=\frac{Q_a-|Q_c|}{|Q_a|}=1-\frac{T_2}{T_1} \tag{1.42}$$

De la misma forma puede plantearse un ciclo de Carnot inverso cuya eficiencia solo dependería de las temperaturas de los focos frío y caliente, y sería útil como referencia para las máquinas frigoríficas. En el caso de los ciclos termodinámicos directos, el ciclo de Carnot es el de mayor rendimiento de todos los posibles, operando entre estas temperaturas extremas.

1.16. El teorema de Clausius

Sea un ciclo reversible cualquiera. Siempre podrá descomponerse en infinitos ciclos de Carnot (figura 1.6) de forma que el calor y trabajo netos (que son iguales y

equivalen al área contenida en su interior cuando se representa en las coordenadas p-v) se conserven.

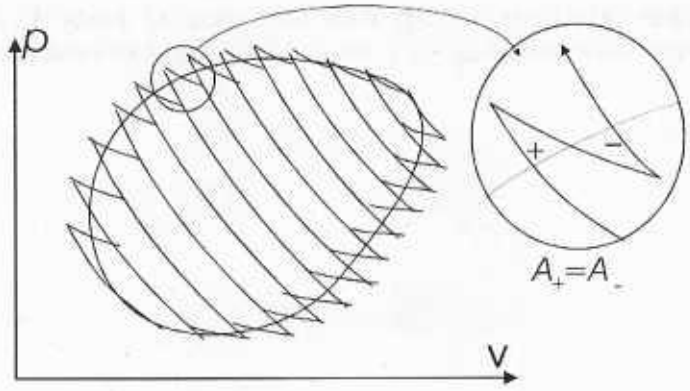


Figura 1.6. Descomposición de un ciclo en ciclos de Carnot diferenciales

Aplicando la propiedad del ciclo de Carnot expresada en (1.41) a cada uno de los ciclos diferenciales resultantes:

$$\frac{dQ_{ai}}{T_{ai}}+\frac{dQ_{ci}}{T_{ci}}=0 \tag{1.43}$$

y sumando para todos los ciclos diferenciales que componen el original (reversible):

$$\int\frac{dQ}{T}\bigg|_{rev}=0 \tag{1.44}$$

de donde se deduce que la función $\left.\frac{dQ}{T}\right|_{rev}$ es una función de estado.

Si ahora se repite la descomposición para un ciclo irreversible, los ciclos resultantes no serán de Carnot al ser éste reversible por definición, y la expresión (1.42) no será aplicable. Dado que según se ha demostrado el rendimiento de los ciclos irreversibles resultantes es inferior al de los resultantes de la descomposición del ciclo reversible original, se tendrá:

$$\eta_{Ii}\le\eta_{Ri}\rightarrow 1-\frac{|dQ_{ci}|}{|dQ_{ai}|}\le 1-\frac{T_{ci}}{T_{ai}}\rightarrow\frac{dQ_{ci}}{dQ_{ai}}\le-\frac{T_{ci}}{T_{ai}}\rightarrow\frac{dQ_{ai}}{T_{ai}}+\frac{dQ_{ci}}{T_{ci}}\le 0\rightarrow\int\frac{dQ}{T}<0 \tag{1.45}$$

lo que constituye el enunciado del teorema de Clausius.

1.17. Entropía

Se define la entropía como una función de estado cuya diferencial es:

$$dS=\left.\frac{dQ}{T}\right|_{rev} \tag{1.46}$$

La identidad de la entropía con el cociente entre calor y temperatura solo es cierta en procesos reversibles, y esto es lo que en virtud del teorema de Clausius le da el carácter de función de estado. Por la propia definición de la entropía, el signo de sus variaciones es siempre el del calor, y sus unidades en el S.I. son J/K. Es una magnitud extensiva, aunque también puede hablarse de una entropía específica (s) y de una entropía molar, de unidades J/kgK y J/kmolK respectivamente, que son intensivas.

Integrando, pueden obtenerse variaciones de entropía entre dos estados termodinámicos, mientras que para conocer el valor absoluto de la entropía es necesario asignar por convenio un valor de referencia para un estado de referencia.

$$S_2\text{-}S_1=\int_1^2 \left.\frac{dQ}{T}\right|_{rev} \tag{1.47}$$

Algunas consecuencias de la definición de la entropía son las siguientes:

- En un ciclo la variación de entropía es nula, ya que es función de estado, independientemente de si el ciclo es o no reversible.

- Un proceso adiabático y reversible es isoentrópico, si bien un proceso isoentrópico no tiene por qué ser ni adiabático ni reversible.

- Para un proceso cualquiera la variación de entropía es mayor o igual que el cociente entre calor y temperatura. Esto se demuestra imaginando un ciclo termodinámico formado por una transformación irreversible de 1 a 2, seguida de otra reversible de 2 a 1. Aplicando el teorema de Clausius a dicho ciclo, y la identidad (1.47) solo al tramo reversible:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T}+S_1\text{-}S_2\le 0 \rightarrow S_2\text{-}S_1\ge \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \text{que de forma diferencial:} \quad dS\ge \frac{dQ}{T} \tag{1.48}$$

- En un proceso de transmisión de calor reversible entre dos sistemas el aumento de entropía del sistema que recibe calor es igual a la disminución del que lo cede. Sin embargo, si el proceso es irreversible, el sistema que recibe calor incrementa más su entropía de lo que disminuye la del que lo cede. De esta forma los procesos irreversibles contribuyen a aumentar la entropía del universo.

Es posible generalizar la última consecuencia a cualquier transformación energética, pudiendo afirmarse que la variación de entropía del universo (del sistema y de los sistemas que puedan verse afectados por las transformaciones que ocurren en aquél) marca precisamente la dirección espontánea de los procesos, pues esta debe conducir siempre a un aumento de la entropía del universo. Se recoge así, por medio de la variable entropía, la idea básica del segundo principio de la Termodinámica, pudiendo por tanto formularse un nuevo enunciado que dice: "*La entropía del universo siempre aumenta*".

A partir de la definición (1.46), y teniendo en cuenta el primer principio para sistemas cerrados, la entropía puede expresarse de forma diferencial, para un proceso reversible con gas perfecto como:

$$dS = mc_v \frac{dT}{T} + mR_m \frac{dv}{v} \tag{1.49}$$

y teniendo en cuenta que a partir de la expresión diferencial de la ecuación de estado de los gases ideales: $\frac{dT}{T} = \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p}$, puede igualmente escribirse en función de las otras dos parejas de coordenadas termodinámicas:

$$dS = mc_p \frac{dT}{T} - mR_m \frac{dp}{p} \tag{1.50}$$

$$dS = mc_p \frac{dv}{v} + mc_v \frac{dp}{p} \tag{1.51}$$

o incluso en función del exponente politrópico, si es éste el que describe la transformación:

$$dS = mc_v \frac{n-\gamma}{n-1} \frac{dT}{T} \tag{1.52}$$

Además, a partir de la definición de entropía se deduce que el calor intercambiado reversiblemente en una transformación puede obtenerse gráficamente como el área que queda bajo la curva que la representa en un diagrama *T-s*. Paralelamente a lo que ocurre con el diagrama *p-v* gracias a la representación del trabajo, el diagrama *T-s* adquiere por esto una gran importancia, no solo en sistemas cerrados sino también en sistemas abiertos. Es interesante observar, por ejemplo, que el ciclo de Carnot adopta en este sistema la forma de un rectángulo, y que las pendientes de la isóbara y la isócora –mayor la segunda que la primera - están determinadas por la temperatura:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_v = \frac{T}{c_v}; \quad \left.\frac{\partial T}{\partial s}\right|_p = \frac{T}{c_p} \tag{1.53}$$

En la figura 1.7 se representan distintas transformaciones termodinámicas típicas para el aire, a partir de un estado de 300 K y 1 bar.

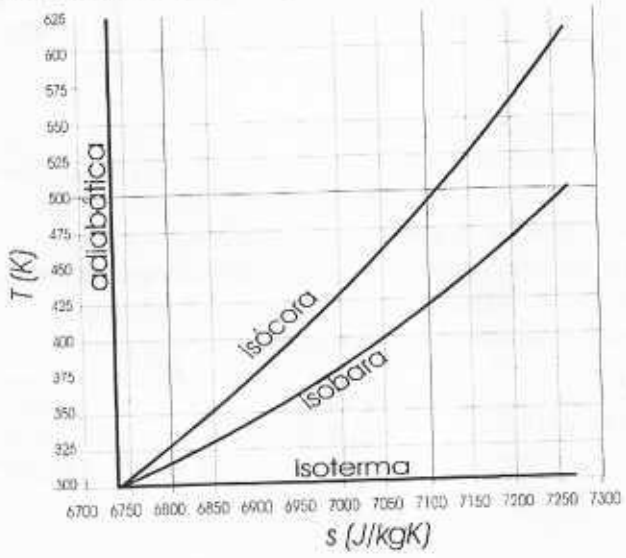


Figura 1.7. Isócora e isóbara en el diagrama T-s, para aire.

Bibliografía

- Mataix, C. Termodinámica Técnica y Máquinas Térmicas. ICAI. 1978
- Çengel, Y.A.; Boles, M.A. Termodinámica, 5ª ed. McGraw-Hill. México, 2006
- Levenspiel, O. Fundamentos de Termodinámica. Prentice-Hall Hispanoamericana. Mexico, 1997.
- Wark, K.; Richards, D.E. Termodinámica. McGraw-Hill. Madrid, 2001.
- Russel, L.D.; Adebiyi, G.A. Termodinámica clásica. Addison Wesley Iberoamericana. Delaware, 1997.
- Perrot, P. A to Z of thermodynamics. Oxford University Press. Oxford, 1998.

Cuestiones

Indicar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

1. En una evolución cerrada no puede haber transmisión de calor.
2. El primer principio de la termodinámica solo es válido para evoluciones reversibles.
3. Ni el primer ni el segundo principio de la termodinámica son demostrables analíticamente.
4. En un instante intermedio del proceso de calentamiento reversible de un gas contenido en un recinto, pueden encontrarse diferencias de temperatura entre las distintas zonas del recinto.
5. La densidad es una variable intensiva.
6. Un gas semiperfecto es el que cumple $pv=RT$, y $c_p=f(T)$
7. El calor específico a volumen constante es la derivada parcial de la entalpía respecto a la temperatura.
8. En una transformación termodinámica el calor específico nunca puede ser negativo.
9. El calor específico de un gas en un proceso isotermo es infinito.
10. En un proceso reversible a presión constante el calor se identifica con la energía interna.
11. Un gas perfecto puede enfriarse mientras recibe calor.
12. Un gas que se expande de forma isotérmica recibe calor y realiza trabajo
13. Durante la dilatación reversible de un sistema cerrado no existe diferencia entre la presión exterior y la interior.
14. En una compresión irreversible el trabajo de dilatación es la integral de la presión del gas por el diferencial de volumen.
15. Para expandirse un gas perfecto de forma isoterma debe ceder calor al entorno
16. Cuando un gas perfecto se expande (incrementa su volumen) de forma isoterma su presión siempre disminuye
17. El calor específico a volumen constante de un gas real permanece constante durante un proceso a volumen constante.
18. La constante especifica del gas, R, supuesto perfecto, es igual a la diferencia entre los calores específicos a presión y volumen constante, únicamente para un proceso isóbaro.
19. En un proceso politrópico al cociente entre calores específicos a presión y a volumen constante (c_p/c_v) se le denomina exponente politrópico.
20. Un proceso cuyo calor especifico fuese la media aritmética entre el de presión y el de volumen constante tendría un exponente politrópico igual a −1.

21. Cuando la presión de un gas aumenta y su densidad disminuye, el exponent politrópico de la transformación es negativo.
22. Si al calentar un gas perfecto el incremento de presión que se provoca respecto de s presión inicial es igual al incremento de volumen respecto de su volumen inicial, calor específico de la transformación es la semisuma de c_p y c_v.
23. En una expansión (incremento de volumen) politrópica la presión siempr disminuye
24. El exponente politrópico es igual a cero en una transformación isócora
25. El exponente politrópico de una transformación con gas perfecto es siempre positiv
26. El exponente politrópico en una transformación isócora es infinito
27. El exponente adiabático de un gas cuando éste se expande de forma isoterma es unidad.
28. Al aumentar la relación de compresión de un ciclo de Carnot su rendimient aumenta.
29. Una transformación isoentrópica es adiabática y reversible.
30. Si un gas se expande de forma isoterma, su entropía siempre aumenta, sea el proces reversible o no lo sea.
31. En un sistema cerrado el incremento de entropía es siempre nulo.
32. La variación de entropía de un sistema cerrado sometido a una transformació reversible es nula.
33. Cuando dos sistemas intercambian calor el incremento de entropía del universo nulo.
34. La entropía de un sistema que cede calor siempre disminuye.
35. La entropía de un sistema que absorbe calor siempre aumenta.
36. En una transformación entre dos estados termodinámicos el incremento de entrop es el mismo si la transformación es reversible o irreversible
37. El motor perpetuo de segunda especie sería aquél que realizase trabajo sin recib calor del foco caliente
38. Una máquina térmica que emplease el calor ambiental como fuente de energ contradice el segundo principio.
39. Cuando un gas perfecto se comprime de forma isoterma disminuye su entropía.
40. La entropía de un sistema cerrado cuya presión y volumen aumentan siempr aumenta.
41. Un gas sometido a un calentamiento reversible con exponente politrópico negativ aumenta siempre su entropía.
42. El incremento de entropía experimentado al recorrer irreversiblemente un cicl termodinámico directo es positivo
43. La disminución de entropía de un sistema que cede calor isotérmica irreversiblemente es inferior al cociente entre el calor cedido y la temperatura d sistema.
44. Un gas que se caliente reversiblemente con calor específico positivo, aumenta s entropía.
45. En el diagrama *T-s* las isóbaras tienen más pendiente que las isócoras
46. En un intercambio de calor entre dos cuerpos, las variaciones de entropía de los do cuerpos son iguales en valor absoluto.
47. En un ciclo de Carnot el cociente entre el calor absorbido y cedido (en valo absoluto) es igual al cociente entre las temperaturas de absorción y cesión de calor.
48. Los intercambios energéticos de un sistema con el exterior sólo tienen lugar e sistemas abiertos.
49. La temperatura es una variable termodinámica intensiva.

50. El calor específico a presión constante (c_p) de un gas que se expande adiabáticamente es nulo.
51. Cuesta el mismo trabajo comprimir un gas encerrado en un pistón hasta el doble de su presión inicial e idéntica temperatura comprimiéndolo de golpe y dejándolo luego enfriar que comprimiéndolo lentamente de forma que la temperatura nunca aumente.
52. Si un sistema termodinámico cerrado absorbe calor y disminuye su temperatura, su volumen necesariamente aumenta.
53. El exponente adiabático de una transformación en la que se incrementan tanto la presión como el volumen es negativo.
54. Una determinada aportación de calor reversible sobre un gas encerrado en un recipiente incrementa más la temperatura del gas si el recipiente es rígido que si es flexible.
55. Una determinada aportación de calor reversible sobre un gas encerrado en un recipiente incrementa más la entropía del gas si el recipiente es rígido que si es flexible.

TEMA 2. PRIMER PRINCIPIO PARA SISTEMAS ABIERTOS

2.1. *Entalpía.*

Antes de formular el primer principio para sistemas abiertos es conveniente recordar la definición de la función de estado llamada entalpía. En principio ésta se define como una suma de otras dos funciones de estado, pero después de formular el principio de la Termodinámica se comprenderá que la nueva función entalpía tiene un significado físico. Tal como se vio en el apartado 1.4 la entalpía es una variable extensiva, aunque puede también definirse una entalpía específica (o molar):

$$H=U+pV \quad \text{(J)} \quad ; \quad h=u+pv \quad \text{(J/kg)} \tag{2.1}$$

De forma diferencial, y combinando con el primer principio para sistemas cerrados, donde el trabajo es por dilatación del sistema:

$$\mathrm{d}H=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p=\mathrm{d}Q+V\mathrm{d}p \tag{2.2}$$

Puede observarse que en un proceso a presión constante la variación de entalpía se identifica con el calor intercambiado por el sistema. Por tanto, partiendo de la expresión del calor específico a presión constante (1.3):

$$c_p=\left.\frac{\partial q}{\partial T}\right|_p=\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p \tag{2.3}$$

De la dependencia de la entalpía con dos de las tres coordenadas termodinámicas se deduce el desarrollo general de la expresión diferencial de la entalpía:

$$\mathrm{d}h=\left.\frac{\partial h}{\partial T}\right|_p \mathrm{d}T+\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p=c_p\mathrm{d}T+\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T \mathrm{d}p \tag{2.4}$$

En el caso de que el gas se comporte como gas ideal, el segundo sumando es nulo quedando:

$$\mathrm{d}h=c_p\mathrm{d}T \tag{2.5}$$

Aunque habitualmente se utilizan las variaciones de entalpía, el valor absoluto de ésta requiere definir una entalpía en condiciones de referencia, para las que, igual que en el caso de la energía interna, se toman las estándar (25ºC y 1 atm):

$$h=h_0+\int_{T_0}^{T} c_p dT \tag{2.6}$$

La definición de la entalpía abre la posibilidad de representar las transformaciones termodinámicas en uno de los sistemas de coordenadas más habitual: el diagrama *h-s*. Si el gas que evoluciona es perfecto, cualquier transformación representada en este diagrama adquiere un aspecto similar que en el *T-s* debido a la proporcionalidad entre entalpía y temperatura. Puede comprobarse que las pendientes de isócoras e isóbaras, calculadas ya en el Tema 1 (1.53), se transforman ahora en:

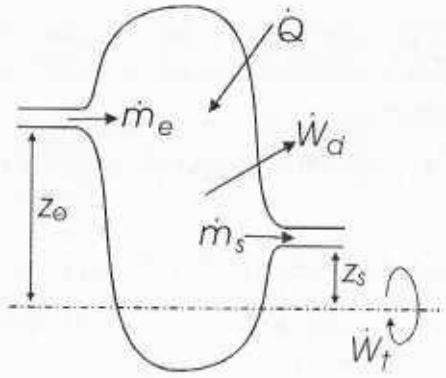


Figura 2.1. Esquema general de un sistema abierto

$$\dot{Q}-\dot{W}=\dot{m}_s\left(\frac{1}{2}c_s^2+gz_s+u_s+p_sv_s\right)-\dot{m}_e\left(\frac{1}{2}c_e^2+gz_e+u_e+p_ev_e\right)+\frac{\partial U}{\partial t} \qquad (2.12)$$

Es aquí donde puede hacerse uso de la definición de la entalpía para expresar con ella el conjunto de la energía asociada a los gastos circulantes debida a su energía interna y a su trabajo de flujo. Se encuentra así un significado a la variable entalpía: es aquella energía contenida en el seno de todo flujo circulante, es decir toda su energía excluyendo sus energías cinética y potencial macroscópicas. La expresión instantánea del primer principio, queda:

$$\dot{Q}-\dot{W}=\dot{m}_s\left(\frac{1}{2}c_s^2+gz_s+h_s\right)-\dot{m}_e\left(\frac{1}{2}c_e^2+gz_e+h_e\right)+\frac{\partial U}{\partial t} \qquad (2.13)$$

El trabajo que puede realizar o recibir un sistema abierto no solo es trabajo de dilatación, sino que debido a la acción del flujo circulante, es posible realizar un trabajo de rotación de un eje, denominado trabajo técnico.

2.3. *Primer principio en régimen permanente.*

2.3.1. Hipótesis y planteamiento

En la mayor parte de los casos en los que es necesario plantear el primer principio para sistemas abiertos, el sistema está en régimen permanente. En estas condiciones todas las variables termodinámicas que describen el estado termodinámico del sistema permanecen invariables con el tiempo. Este es por ejemplo el caso de la mayoría de las máquinas térmicas de flujo continuo cuando trabajan en condiciones de diseño. Por eso tiene particular interés la formulación del primer principio para sistemas abiertos en régimen permanente. Tres son los efectos de esta situación sobre las variables que intervienen en la ecuación:

- La energía interna del sistema permanece constante, por lo que su derivada temporal se anula: $\frac{\partial U}{\partial t}=0$

- Los gastos entrante y saliente son iguales, pues de lo contrario la masa del sistema se modificaría: $\dot{m}_e=\dot{m}_s=\dot{m}$

- El trabajo realizado o recibido por el sistema únicamente puede ser trabajo técn ya que las dilataciones o contracciones del sistema significarían un cambio en variables termodinámicas.

Así pues el primer principio en régimen permanente queda, en términos absol o específicos:

$$Q - W_t = m\left[\left(\frac{1}{2}c_s^2 + gz_s + h_s\right) - \left(\frac{1}{2}c_e^2 + gz_e + h_e\right)\right] \qquad (2.$$

$$q - w_t = \frac{c_s^2 - c_e^2}{2} + g(z_s - z_e) + (h_s - h_e) \qquad (2.$$

Puede observarse que los subíndices que se aplican al establecer el pri principio para régimen permanente corresponden a localizaciones del sistema, mien que en sistemas cerrados o en sistemas abiertos no permanentes corresponde instantes.

2.3.2. *Trabajo técnico*

El trabajo técnico puede expresarse en función de las variables termodinám del sistema, si se estudia la evolución de una porción elemental homogénea de mat (y como tal porción asimilable a un sistema cerrado) que evoluciona a lo largo sistema abierto, desde que entra en él (instante 1) hasta que sale (instante 2). Integra entre dichos instantes la expresión del primer principio para sistemas cerrados (aplicada a dicha porción:

$$q_{12} = h_2 - h_1 - \int_1^2 v\,dp \qquad (2.$$

mientras que si se integra la expresión instantánea del primer principio para siste abiertos a lo largo del periodo en que el sistema es cruzado por dicha porción materia, los valores de velocidad entrante y saliente, cota de altura entrante y salient entalpía entrante y saliente coinciden precisamente con los de los instantes 1 y 2 d porción elemental circulante, pudiéndose por tanto escribir:

$$q_{12} - w_{t12} = \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) + (h_2 - h_1) \qquad (2.$$

Despejando de aquí el trabajo técnico y sustituyendo el calor intercambiado po obtenido de la expresión (2.16):

$$w_{t12} = -\frac{c_2^2 - c_1^2}{2} - g(z_2 - z_1) - \int_1^2 v\,dp \qquad (2.$$

De aquí se deduce que si las variaciones de energías cinética y potencial entr entrada y la salida de un sistema abierto son despreciables, el trabajo técnico pu calcularse como la integral del volumen por la diferencial de presión a lo largo

sistema, cambiada de signo. Esto demuestra para que un sistema realice o reciba trabajo técnico debe existir un gradiente de presión en el fluido a lo largo de su recorrido.

La anterior conclusión permite representar gráficamente en el diagrama *p-v* el trabajo técnico del sistema como el área que permanece a la izquierda de la curva que reproduce la evolución, cambiada de signo y supuestos despreciables los cambios de energía cinética y potencial. Este hecho refuerza el interés de este diagrama, donde ya se vio que también el trabajo de dilatación tiene su representación.

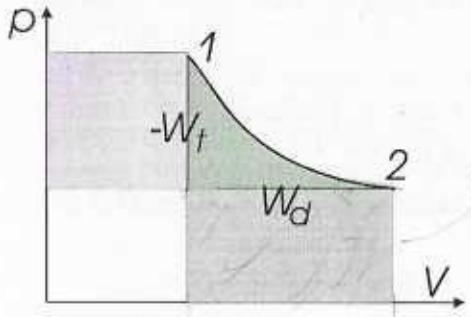


Figura 2.2. Representación gráfica de los trabajos de dilatación y técnico (c=cte, z=cte) en el diagrama p-v

2.3.3. Aplicaciones

Algunas aplicaciones interesantes del primer principio para sistemas abiertos en régimen permanente son las que corresponden a máquinas térmicas de utilización habitual en la industria o en el transporte:

- Intercambiador de calor o caldera: En ellos, el fluido se calienta o se enfría por transmisión de calor a otro fluido, generalmente a través de unas paredes. Su régimen de utilización más habitual es el permanente. El diseño de estas máquinas es tal que la superficie de transmisión de calor es muy elevada, por lo que aunque sean máquinas de flujo continuo, el calor intercambiado nunca es despreciable. Sí es nulo el trabajo realizado, y suelen despreciarse asimismo las diferencias de energías cinética y potencial entre la entrada y la salida. Con todo ello, el primer principio aplicado exclusivamente a uno de los fluidos circulantes, queda:

$$\Delta H = Q \tag{2.19}$$

- Turbinas y compresores: Aunque tienen periodos transitorios de más complejo tratamiento, su máxima eficacia se obtiene en condiciones estacionarias. Especialmente las turbinas y compresores de grandes instalaciones se diseñan para estas condiciones. El escaso tiempo de permanencia del flujo en el interior de la máquina hace que el calor transmitido a las paredes sea muy pequeño, y a menudo se desprecia. El propio diseño con secciones de entrada y salida crecientes con el volumen específico del flujo, hacen que las diferencias de energía cinética sean muy pequeñas, e igualmente lo son las de energía potencial en relación al resto de energías intercambiadas. El primer principio suele plantearse, pues:

$$\Delta H = -W_t = m \int v\,dp \tag{2.20}$$

donde los incrementos o diferenciales (salida menos entrada) son negativos en caso de la turbina ($W_t>0$) y positivos en el caso del compresor ($W_t<0$). Si ade la turbina o compresor (bomba) son hidráulicas, entonces, al ser el fl incompresible, el volumen específico puede sacarse fuera de la integral quedand

$$\Delta H=-W_t=mv\Delta p \qquad (2.$$

- Toberas y difusores: En este caso, y también suponiendo régimen estacionari calor transmitido a las paredes suele despreciarse dado el rápido tránsito del fl trabajo no se realiza ni absorbe, y la energía potencial no varía. Si lo hac cinética, siendo este precisamente el objetivo de estas máquinas: aumenta e tobera a costa de la entalpía, y disminuye en el difusor para convertirla en enta El primer principio se expresa:

$$\Delta H=-\frac{1}{2}m\Delta c^2 \qquad (2$$

- Estrangulamientos: En muchos conductos tanto de flujo compresible c incompresible, el flujo encuentra obstáculos que suponen una reducción d sección de paso para recuperar inmediatamente su sección original. Ello pro una caída de presión, pero al aplicar el primer principio en régimen perma despreciando el escaso calor intercambiado, se comprueba que tampoco la ent se modifica (proceso isoentálpico o de laminación del flujo):

$$\Delta H=0 \qquad (2$$

2.3.4. *Entalpía de remanso*

En sistemas con flujo tiene interés definir una nueva variable, que agrupa a d las habitualmente manejadas, como la entalpía de remanso. Se define como la sum la entalpía más la energía cinética. Se identifica con un subíndice 0 que hace refer a un estado imaginario en el que el fluido estuviese detenido. Esto significa q entalpía de remanso sería la entalpía que tendría un fluido en movimiento si se detu invirtiendo toda su energía cinética en incrementar su presión y temperatura, y consecuencia su entalpía. Por esta razón, se le conoce también como entalpía de pa

$$h_0=h+\frac{c^2}{2} \qquad (2$$

La entalpía de remanso no es una función de estado termodinámica, pues no uno de los términos que la componen, la energía cinética, al no poder determi como función de las coordenadas termodinámicas del fluido.

La entalpía de remanso permite, por una parte, expresar el primer principio sistemas abiertos de forma más sencilla en algunas aplicaciones como es el ca toberas y difusores (2.25), y por otra, expresar de forma más general el menci primer principio sin necesidad de despreciar las diferencias de energía cinética entrada y salida de otras máquinas como las turbinas y compresores (2.26):

- Toberas y difusores: $\Delta H_0=0$

$$\left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_v = \gamma T \; ; \; \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p = T \qquad (2.7$$

Tal proporcionalidad entre dichos diagramas desaparece, sin embargo, en el ca de gases reales.

2.2. *Primer principio para sistemas abiertos.*

Tal como se indicó en el apartado 1.2, un sistema abierto es aquel al que entra y sale masa. Puesto que en este caso el sistema ya no está necesariamente asociado a u cantidad de materia determinada, es necesario definir un volumen de control para identificación. Al hacer el balance energético del sistema es preciso tener en cuenta aportaciones energéticas asociadas a los gastos másicos saliente y entrante. Así pues, una forma esquemática el primer principio puede generalizarse como sigue:

$$\Delta U = Q - W + E_e - E_s \qquad (2.$$

Los términos de energía entrante y saliente por causa de los gastos entrante saliente, son:

$$E_e = \frac{1}{2} m_e c_e^2 + m_e g z_e + m_e u_e + m_e p_e v_e \qquad (2$$

$$E_s = \frac{1}{2} m_s c_s^2 + m_s g z_s + m_s u_s + m_s p_s v_s \qquad (2.$$

donde el primer sumando es la energía cinética debida a la velocidad de entrada o sal de los gastos, el segundo es la energía potencial, debida a su cota de altura, el tercero la energía interna de la masa entrante o saliente, y el cuarto sumando representa trabajo de flujo asociado a dichos gastos. El trabajo de flujo es una energía conten por todo flujo circulante, y es la responsable de desalojar la columna de fluido para tal circulación tenga lugar. Esto se puede entender mejor si se expresa en función d sección del conducto y del desplazamiento del fluido:

$$mpv = pV = pAx \qquad (2.$$

El estudio termodinámico de los sistemas abiertos suele realizarse de fo instantánea, bien por que el sistema permanece estacionario o porque las condicio del sistema varían con el tiempo, lo que dificulta su integración. Por eso es conveni utilizar la derivada temporal de la ecuación que formula el primer principio, lo conduce al manejo de gastos másicos circulantes en vez de masas circular Precisamente, a los sistemas abiertos se les suele denominar sistemas con fl Aplicando dicha derivada, incluyendo los términos de energías circulantes (2.9 (2.10), y marcando con un punto las derivadas temporales de las variables:

- Turbinas y compresores: $\Delta H_0 = -W_t$ (2.26)

2.3.5. Rendimiento isoentrópico

En muchos procesos con flujo en los que el proceso es adiabático o casi adiabático, por las razones apuntadas en el apartado anterior, tales como los que tienen lugar en el interior de las toberas y los difusores, o las turbinas y los compresores, (es decir procesos de expansión o de compresión, haya o no intercambio de trabajo), la presencia de irreversibilidades en el flujo conduce a un aumento de entropía evitando por tanto que dichos procesos sean isoentrópicos. Por medio del rendimiento isoentrópico puede compararse el proceso real de expansión o compresión con respecto al ideal adiabático y reversible, es decir isoentrópico. Para una expansión este rendimiento se define como el cociente entre el proceso real y el isoentrópico, ya que la energía (cinético o mecánica) que puede extraerse a partir de un determinado estado térmico del flujo, es mayor si éste se expande reversiblemente:

$$\eta_s = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} \tag{2.27}$$

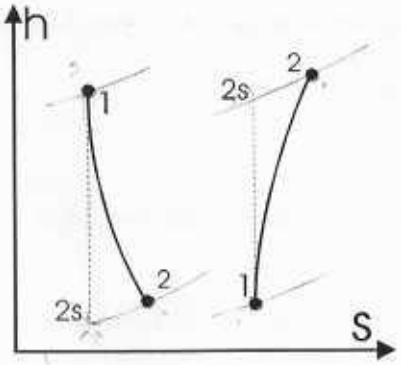


Figura 2.3. Expansión y compresión de un flujo en el diagrama h-s

Contrariamente, con el fin de asegurar un resultado inferior a la unidad, propio de todo rendimiento, en el caso de una compresión el rendimiento isoentrópico se define como el cociente entre el proceso ideal y el real, lo que se justifica porque cuesta menos energía lograr un estado térmico en el flujo por medio de una compresión isoentrópica que si no lo es:

$$\eta_s = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1} \tag{2.28}$$

2.3.6. Ecuación de Bernoulli

Esta ecuación es la de mayor utilización en problemas de hidráulica (flujo en tuberías y canales), y consiste en una aplicación directa del primer principio de la Termodinámica a sistemas abiertos con flujo incompresible. Las condiciones de aplicación son las siguientes:

- Flujo incompresible. Implica la invariabilidad del volumen específico del flujo: $v_1 = v_2 = v$

- Régimen permanente, condición generalmente aceptable dado el carácte acumulativo del flujo incompresible. Ello implica la igualdad de gastos entra saliente y la ausencia de variación de energía interna del sistema: $m_1=m_2=m$; dU
- No existencia de elementos que realizan ni absorben trabajo: $W_i=0$
- Circulación adiabática: $Q=0$
- No hay variación de energía interna en el flujo: $u_1=u_2$

Las dos últimas hipótesis implican la no existencia de rozamiento en el fluj que éste se invertiría en un calentamiento del mismo, que elevaría su temperat provocaría una transmisión de calor.

En estas condiciones el primer principio quedaría:

$$\frac{c_2^2-c_1^2}{2}+g(z_2-z_1)+v(p_2-p_1)=0$$

y escribiendo todo en unidades de distancia o altura hidráulica:

$$\frac{c_2^2-c_1^2}{2g}+z_2-z_1+\frac{p_2-p_1}{\gamma}=0$$

siendo γ el peso específico del líquido, equivalente al producto de la densidad p aceleración de la gravedad: $\gamma=\rho g$.

Si el rozamiento resulta no ser despreciable, las inexactitudes provocadas p dos hipótesis anteriores pueden ser compensadas con un término de altu rozamiento que dejaría la ecuación de Bernoulli:

$$\frac{p_1}{\gamma}+\frac{c_1^2}{2g}+z_1=\frac{p_2}{\gamma}+\frac{c_2^2}{2g}+z_2+z_{roz}$$

pudiendo dicho término cuantificarse por medio de ecuaciones semiempíricas, de las que la más utilizada en tuberías (supuestas de sección circular) es la propues Darcy-Weissbach, que se puede expresar en función de la velocidad del flujo caudal circulante:

$$z_{roz}=f\frac{L}{D}\frac{c^2}{2g}=\frac{8fL\dot{V}^2}{\pi^2 gD^5}$$

siendo f el coeficiente de rozamiento, y L y D la longitud y diámetro de la tubería.

2.4. *Primer principio en régimen transitorio.*

En el caso de que el régimen no sea permanente sino transitorio suele co escribir la ecuación (2.13) en forma diferencial con el fin de facilitar posteriorme integración entre dos instantes de tiempo, para lo cual basta multiplicar la a ecuación por el diferencial de tiempo:

$$\dot{Q}\,\mathrm{d}t-\dot{W}_t\,\mathrm{d}t-p\mathrm{d}V=\mathrm{d}m_s\left(\frac{1}{2}c_s^2+gz_s+h_s\right)-\mathrm{d}m_e\left(\frac{1}{2}c_e^2+gz_e+h_e\right)+\mathrm{d}(mu) \tag{2.33}$$

En el caso de que el gas que evoluciona se comporte como perfecto, y escribiendo la energía interna y la entalpía según las expresiones (1.22) y (2.6), dicha expresión diferencial quedaría:

$$\dot{Q}\,\mathrm{d}t-\dot{W}_t\,\mathrm{d}t-p\mathrm{d}V=\mathrm{d}m_s\left(\frac{1}{2}c_s^2+gz_s+h_0+c_p(T_s-T_0)\right)-$$

$$-\mathrm{d}m_e\left(\frac{1}{2}c_e^2+gz_e+h_0+c_p(T_e-T_0)\right)+\left(u_0+c_v(T-T_0)\right)\mathrm{d}m+c_vm\mathrm{d}T \tag{2.34}$$

Aplicando la ecuación de continuidad también en forma diferencial:

$$\mathrm{d}m=\mathrm{d}m_e-\mathrm{d}m_s \tag{2.35}$$

quedando:

$$\dot{Q}\,\mathrm{d}t-\dot{W}_t\,\mathrm{d}t-p\mathrm{d}V=\mathrm{d}m_s\left(\frac{1}{2}c_s^2+gz_s+c_pT_s\right)-\mathrm{d}m_e\left(\frac{1}{2}c_e^2+gz_e+c_pT_e\right)-$$

$$-\left(u_0-c_pT_0\right)\mathrm{d}m+\left(u_0-c_vT_0\right)\mathrm{d}m+c_vT\mathrm{d}m+c_vm\mathrm{d}T \tag{2.36}$$

Aplicando las ecuaciones (2.1), (1.9) y (1.25) puede comprobarse que los sumandos tercero y cuarto del segundo miembro se cancelan, quedando la ecuación:

$$\dot{Q}\,\mathrm{d}t-\dot{W}_t\,\mathrm{d}t-p\mathrm{d}V=\mathrm{d}m_s\left(\frac{1}{2}c_s^2+gz_s+c_pT_s\right)-\mathrm{d}m_e\left(\frac{1}{2}c_e^2+gz_e+c_pT_e\right)+c_v\mathrm{d}(mT) \tag{2.37}$$

Esta ecuación es útil para resolver problemas prácticos en los que las coordenadas termodinámicas varíen con el tiempo como consecuencia de las entradas o salidas de gastos másicos (procesos de carga de depósitos, descargas, procesos de hinchado o deshinchado, máquinas de flujo continuo variando sus condiciones, etc.).

Bibliografía

- Çengel, Y.A.; Boles, M.A. Termodinámica. McGraw-Hill. México, 1995
- Morán, M.J.; Shapiro, H.N. Fundamentos de Termodinámica Técnica. Reverté. Barcelona, 1994.
- Abbot, M.M.; Van Ness, H.C. Termodinámica. Teoría y 225 problemas resueltos. Schaum-McGraw-Hill. Mexico, 1975.
- Joel, R. Basic Engineering Thermodynamics. 5th edition. Longman, Londres, 1996.
- Casado, M.B.; Bravo, E.; Lana, F.J.; López, D.O.; Salud, J.; Tamarit, J.L. Problemas resueltos de termodinámica. Thomsom. Madrid, 2005.

Cuestiones

Indicar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

1. En un compresor la entalpía del fluido aumenta a costa del trabajo recibido
2. En un difusor la entalpía del fluido aumenta a costa del trabajo recibido
3. Durante un proceso isóbaro un sistema nunca puede realizar trabajo técnico
4. El trabajo de flujo es la diferencia entre la entalpía y la energía interna asocia un gasto circulante.
5. Para un gas perfecto, la variación de entalpía durante un proceso isócoro producto de c_p por la diferencia de temperaturas.
6. El trabajo de flujo en un sistema abierto se invierte en desplazar el fluido dirección de la corriente.
7. En un sistema abierto con flujo estacionario el trabajo de flujo se invierte en en mecánica en un eje.
8. En un sistema abierto (con flujo) en régimen estacionario la variación con el ti del calor es igual y de signo contrario a la variación temporal del trabajo técnic decir a la potencia ejercida o absorbida por el flujo.
9. Un sistema abierto (con flujo) no puede ejercer trabajo de dilatación.
10. El trabajo de flujo por unidad de masa realizado por un fluido que recor conducto es el producto de la presión por el volumen específico del fluido.
11. En un sistema abierto en régimen permanente, la entalpía del sistema no se mod con el tiempo.
12. En un sistema abierto en régimen permanente, la temperatura del sistema n modifica con el tiempo.
13. La presión de un gas perfecto que circulase por un conducto y al que se someti un estrangulamiento permanece constante.
14. En el proceso de circulación de un gas perfecto a lo largo de un conducto pérdida de presión, si la entalpía aumenta la entropía disminuye.
15. En una expansión isoentálpica la entalpía del flujo circulante no se incrementa su entropía sí.
16. Si la velocidad de salida del gas saliente de una turbina es igual a la de entrad entalpía de remanso se conserva a lo largo de la misma.
17. En una unión de conductos la entalpía específica del fluido saliente es igual suma de los productos de gastos másicos entrantes por sus entalpías especí dividido por la suma de los gastos másicos entrantes.
18. A lo largo de un difusor aumenta la entalpía de remanso del fluido que lo atravi
19. El cociente entre el salto entálpico isoentrópico y el rendimiento isoentrópico difusor es igual al trabajo necesario para la compresión.
20. La entalpía de remanso del flujo que atraviesa un intercambiador de calor no va
21. La entalpía de remanso se conserva a lo largo de una tobera
22. La entalpía de remanso a lo largo de una turbina de rendimiento isoentrópico un permanece constante.
23. La entalpía de remanso es una función de estado termodinámica.
24. El trabajo de hinchar un balón de forma adiabática desde una línea de aire a pr constante coincide con el producto de la masa introducida por la entalpía espec del aire de alimentación (despreciando energías cinética y potencial).
25. El trabajo necesario para comprimir adiabáticamente e irreversiblemente un flu mayor que la diferencia entre las entalpías de remanso antes y después comprimirlo.

26. El trabajo necesario para comprimir un gas puede calcularse como el producto entre el salto entálpico generado y el rendimiento isoentrópico de la compresión (despreciando la variación de energía cinética y potencial).
27. La pendiente de las isóbaras en el diagrama *h-s* coincide con la temperatura del gas.
28. Al representar el comportamiento de un gas perfecto en los diagramas *T-s* y *h-s*, las isócoras tienen más pendiente que las isóbaras, siendo el cociente entre ambas pendientes igual al exponente adiabático.
29. La única variable termodinámica que varía en un sistema abierto no estacionario es la energía interna.
30. Si un sistema abierto evoluciona en régimen permanente las velocidades de entrada y de salida del gas al sistema no tienen por que ser iguales.
31. Si las secciones de paso de una turbina no fuesen aumentando a lo largo del recorrido del gas, el trabajo realizado por la turbina sería menor.
32. Si las velocidades de entrada y salida del gas que atraviesa un compresor adiabático y reversible (y por tanto isoentrópico) son iguales, las entalpías de remanso de entrada y salida también lo son.
33. La entalpía de remanso del gas que atraviesa una tobera adiabática permanece constante incluso si el rendimiento isoentrópico de la misma es inferior a la unidad.
34. La entalpía de remanso del gas que atraviesa una tobera permanece constante incluso si existe transmisión de calor a lo largo de las paredes de la misma.

TEMA 3. ESTUDIO TERMODINAMICO DE SUSTANCIAS PURAS

3.1. Comportamiento de una sustancia pura.

Una sustancia pura puede modificar su estado de agregación al modificar sus variables termodinámicas. Esto implica un cambio de comportamiento, a menudo difícil de reproducir por medio de ecuaciones de estado sencillas.

Por medio de una superficie tridimensional representada en las coordenadas *p-v-T* es posible describir el conjunto de los posibles estados termodinámicos de una sustancia. Dichas superficies son distintas para cada sustancia, y en ellas se distinguen las regiones propias de cada fase: sólida (S), líquida (L) y gaseosa (G). También se distinguen las regiones en las que coexisten varias fases, como la campana de saturación, en la que coexisten las fases líquida y gaseosa. Se representan igualmente en la figura 3.1 las proyecciones *p-v* y *p-T*, de gran utilidad.

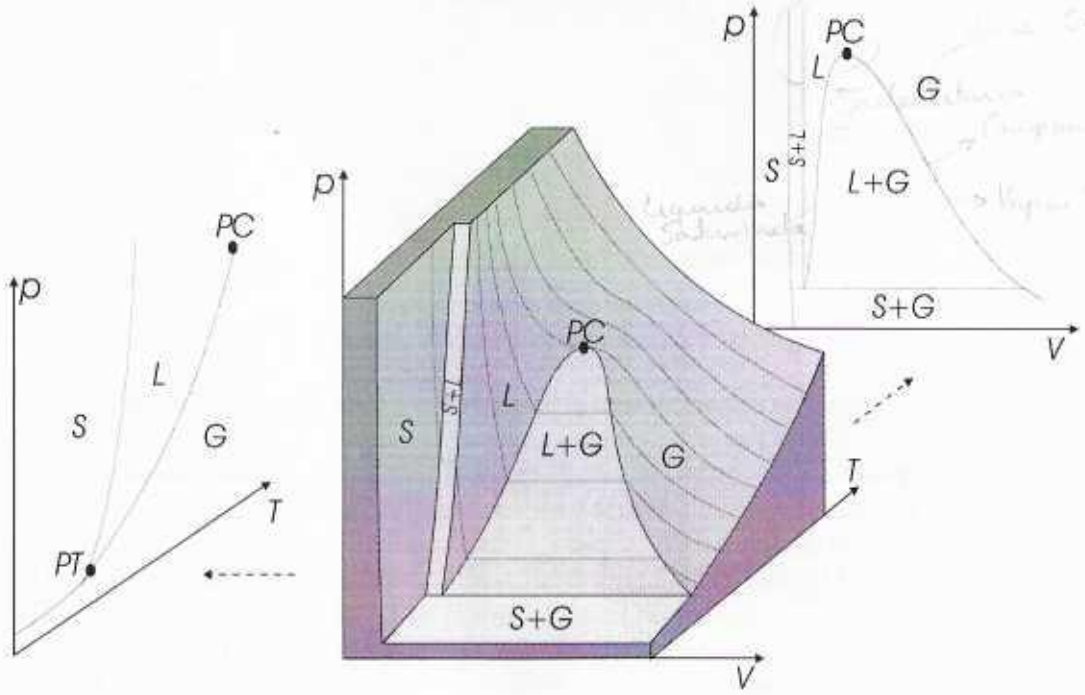


Figura 3.1. Superficie de posibles estados de una sustancia pura, y proyecciones

Como puntos característicos de esta superficie se encuentra el punto triple (PT), donde coexisten las tres fases, y que aunque en el diagrama tridimensional es una línea, se le llama punto triple por ser un punto al proyectarse sobre el plano *p-T*, y el punto crítico (PC), extremo superior de la campana de saturación. Por encima de éste, está la región fluida, donde el fluido, en condiciones supercríticas, pasa de gas a líquido sin un tránsito claramente distinguible. Las líneas que limitan la campana a ambos lados son la línea de líquido saturado y la de vapor saturado.

Puede observarse que durante los cambios de fase las líneas isotermas (algunas de ellas representadas en la figura) son también isóbaras, siendo el volumen la única coordenada que se modifica. Debido a esto, las superficies de cambio de fase se

convierten en líneas (de vaporización-condensación, de fusión-congelación sublimación) en el diagrama p-T.

Existen algunas excepciones al comportamiento general mostrado en la figu como el caso del agua, y de otras sustancias como el bismuto, germanio o galio, dilatan al solidificarse. En el caso del agua además, la temperatura de fusión dis al aumentar la presión, al contrario que la mayoría de las sustancias. Su di tridimensional se muestra esquemáticamente en la figura 3.2.

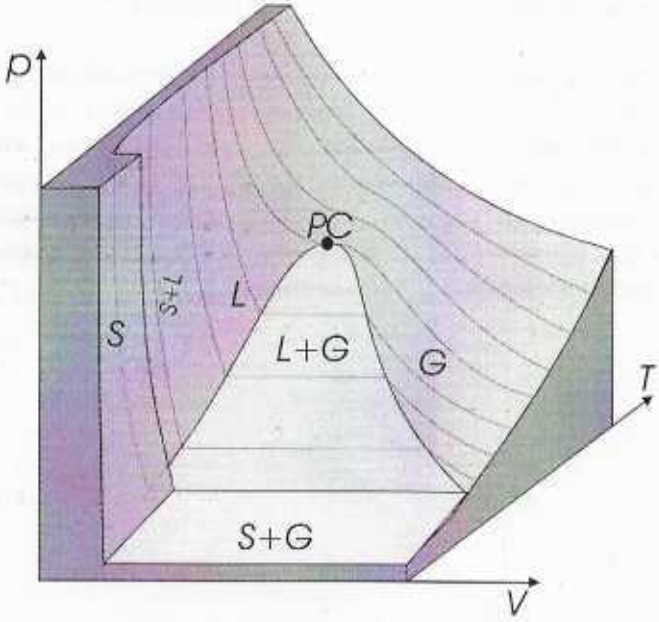


Figura 3.2. Superficie de posibles estados del agua

3.2. Funciones de estado termodinámicas y relaciones de Maxwell.

Para reproducir el comportamiento termodinámico de una sustancia no so útiles las relaciones entre sus coordenadas termodinámicas p, v y T, que se form través de las ecuaciones de estado, sino también las funciones de termodinámicas. Algunas ya se han introducido, como la energía interna (tema entalpía (tema 2). Otras, la energía libre o función de Helmholtz (F) y la entalpía función de Gibbs (G), se definen a continuación. Para desarrollar sus expre diferenciales se hace uso del primer principio de la termodinámica (1.16), expresión del trabajo de dilatación (1.4) y de la definición de la entropía (1.46). obtención de las desigualdades en el caso de que los procesos sean irreversibles s uso de la expresión (1.48), pero no de la expresión (1.5), por considerarse que procesos de dilatación y contracción bruscos (en los que pueden existir instantáneos de presión) no tienen interés para el estudio del equilibrio en si termodinámicos.

- Energía interna: U; $u=U/m$
  $\mathrm{d}u=\mathrm{d}q-\mathrm{d}w$
  - Si el proceso es reversible: $\mathrm{d}u=T\mathrm{d}s-p\mathrm{d}v$
  - Si el proceso es irreversible: $\mathrm{d}u<T\mathrm{d}s-p\mathrm{d}v$
- Entalpía: $H=U+pV$; $h=u+pv$
  $\mathrm{d}h=\mathrm{d}u+p\mathrm{d}v+v\mathrm{d}p=\mathrm{d}q-\mathrm{d}w+p\mathrm{d}v+v\mathrm{d}p$

- Si el proceso es reversible: $dh=Tds+vdp$ (3.7)
- Si el proceso es irreversible: $dh<Tds+vdp$ (3.8)

- Energía libre: $F=U-TS;\ f=u-Ts$ (3.9)
  $df=du-Tds-sdT=dq-dw-Tds-sdT$ (3.10)
  - Si el proceso es reversible: $df=-pdv-sdT$ (3.11)
  - Si el proceso es irreversible: $df<-pdv-sdT$ (3.12)

- Entalpía libre: $G=H-TS;\ g=h-Ts$ (3.13)
  $dg=dh-Tds-sdT=du+pdv+vdp-Tds-sdT=dq-dw+pdv+vdp-Tds-sdT$ (3.14)
  - Si el proceso es reversible: $dg=vdp-sdT$ (3.15)
  - Si el proceso es irreversible: $dg<vdp-sdT$ (3.16)

Como puede verse, todas ellas se han expresado en un sistema de referencia formado por cuatro variables: p, v, T y s. Además es posible establecer las relaciones entre dichas variables resolviendo las distintas derivadas parciales de las funciones de estado termodinámicas, relaciones que se denominan de Maxwell, y que, dada la sustitución del diferencial del calor por el producto Tds y la del diferencial de trabajo por pdv, son válidas para cualquier proceso reversible:

$$du=-pdv+Tds \rightarrow \left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_s=-p \rightarrow \left.\frac{\partial p}{\partial s}\right|_v=-\frac{\partial^2 u}{\partial v\,\partial s}$$

$$\rightarrow \left.\frac{\partial u}{\partial s}\right|_v=T \rightarrow \left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s=\frac{\partial^2 u}{\partial v\,\partial s} \rightarrow \left.\frac{\partial p}{\partial s}\right|_v=-\left.\frac{\partial T}{\partial v}\right|_s \quad \text{(RM1)} \qquad (3.17)$$

$$dh=vdp+Tds \rightarrow \left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_s=v \rightarrow \left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_p=\frac{\partial^2 h}{\partial p\,\partial s}$$

$$\rightarrow \left.\frac{\partial h}{\partial s}\right|_p=T \rightarrow \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_s=\frac{\partial^2 h}{\partial p\,\partial s} \rightarrow \left.\frac{\partial v}{\partial s}\right|_p=\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_s \quad \text{(RM2)} \qquad (3.18)$$

$$df=-pdv-sdT \rightarrow \left.\frac{\partial f}{\partial v}\right|_T=-p \rightarrow \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v=-\frac{\partial^2 f}{\partial v\,\partial T}$$

$$\rightarrow \left.\frac{\partial f}{\partial T}\right|_v=-s \rightarrow \left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T=-\frac{\partial^2 f}{\partial v\,\partial T} \rightarrow \left.\frac{\partial s}{\partial v}\right|_T=\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v \quad \text{(RM3)} \qquad (3.19)$$

$$dg=vdp-sdT \rightarrow \left.\frac{\partial g}{\partial p}\right|_T=v \rightarrow \left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p=\frac{\partial^2 g}{\partial p\,\partial T}$$

$$\rightarrow \left.\frac{\partial g}{\partial T}\right|_p=-s \rightarrow \left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T=\frac{\partial^2 g}{\partial p\,\partial T} \rightarrow \left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T=-\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \quad \text{(RM4)} \qquad (3.20)$$

De las anteriores relaciones (3.3), (3.7), (3.11) y (3.15) se deduce que la única de las funciones de estado termodinámicas que permanecería constante en un proceso reversible que fuera al mismo tiempo isotermo e isóbaro sería la entalpía libre o función de Gibbs. Esta circunstancia hace que la condición de cambio de fase reversible sea:

$$dG=0 \quad \text{o bien} \quad \Delta G=0 \qquad (3.21)$$

Por otra parte, la expresión (3.16) permite formular el segundo principio de la termodinámica para procesos a temperatura y presión constante diciendo que la entalpía libre del sistema debe disminuir:

$$\mathrm{d}G\big|_{T,p} \leq 0$$

de donde se deduce que un sistema en el que no se provoquen cambios de pre
temperatura (por ejemplo si se encuentra al aire libre) alcanza el equilibrio cua
entalpía libre alcanza un mínimo.

3.3. Determinación de la entalpía de cambio de fase.

En instantes intermedios del cambio de fase de una sustancia, coexisten
fases. Sean éstas, de forma genérica α y β. Como el cambio de fase se pro
temperatura y presión constante, según la mencionada condición termodinámica (

$$G_\alpha = G_\beta$$

Y si durante el cambio de fase se provocase una variación diferenc
temperatura, y por tanto de presión, se tendría:

$$\mathrm{d}G_\alpha = \mathrm{d}G_\beta$$

Aplicando la expresión (3.15) a la variación de entalpía libre de cada una
fases, y escribiendo ésta de forma específica:

$$v_\alpha \mathrm{d}p - s_\alpha \mathrm{d}T = v_\beta \mathrm{d}p - s_\beta \mathrm{d}T$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{\Delta s_{\alpha\beta}}{\Delta v_{\alpha\beta}}$$

Como durante el cambio de fase la presión (presión de saturación) per
constante, el calor intercambiado (calor latente de cambio de fase) es una ental
como se comprobó con la ecuación (2.2). Por ser además el cambio reversible:

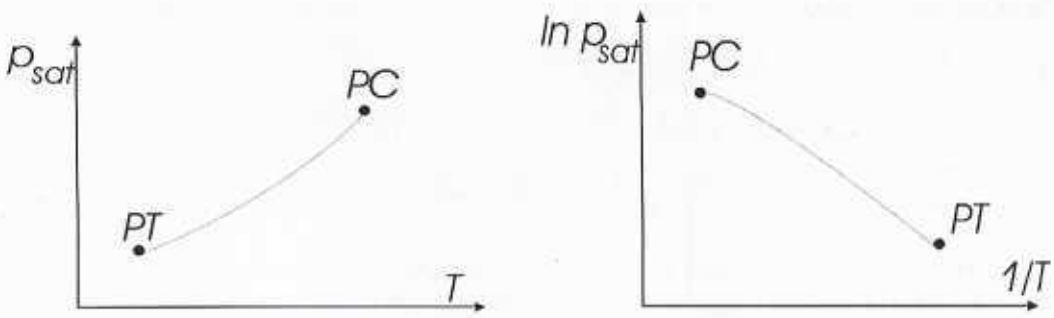
$$\frac{\mathrm{d}p_{sat}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta h_{\alpha\beta}}{T \Delta v_{\alpha\beta}}$$

que constituye la ecuación de Clapeyron. Esta ecuación relaciona la pendient
curva de cambio de fase en el diagrama p-T con el calor latente necesario y el cam
volumen entre las fases. La ecuación es válida para cualquier cambio de fase.

Una simplificación habitual en el caso del cambio de fase líquido-
despreciar el volumen del líquido frente al del gas, y asumir comportamiento
perfecto para la fase gaseosa. Con estas hipótesis, y llamando entalpía de vapori
h_{vap}, al calor latente correspondiente a este cambio de fase:

$$\frac{\mathrm{d}p_{sat}}{\mathrm{d}T} = \frac{h_{vap}}{\frac{R_m T^2}{p_{sat}}}$$

$$h_{vap} = R_m \frac{\frac{dp_{sat}}{dT}}{\frac{p_{sat}}{T^2}} = -R_m \frac{d \ln p_{sat}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \tag{3.29}$$



Figuras 3.3. y 3.4. Presión de saturación frente a temperatura en diferentes coordenadas

Esta es la ecuación de Clausius-Clapeyron, que permite calcular la entalpía de vaporización a partir de la relación entre temperatura y presión de saturación. Si se representan gráficamente dichas variables (figura 3.3), y se modifican los ejes de coordenadas (figura 3.4), se obtiene una curva de escasa curvatura salvo en las proximidades del punto crítico donde tiende a aplanarse. La ecuación de la recta que se ajusta a esta curva se denomina ecuación de Antoine:

$$\ln p_{sat} = A - \frac{B}{T + C} \tag{3.30}$$

El valor numérico de la entalpía de vaporización puede obtenerse como la pendiente negativa de la curva por la constante del gas. Normalmente dicha pendiente (y por tanto la entalpía de vaporización) tiende a reducirse ligeramente al aumentar la presión, hasta anularse en el punto crítico.

3.4. Título en sistemas multifásicos.

El título es la proporción másica de una fase con respecto a la masa total, es decir, la concentración másica de una fase. En sustancias bifásicas, se define:

$$x = \frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \tag{3.31}$$

En sustancias con equilibrio líquido-vapor, se suele denominar por defecto como título al título de vapor:

$$x = \frac{m_v}{m_l + m_v} \tag{3.32}$$

Las líneas de título de vapor constante nacen todas del punto crítico y barren toda la campana de saturación, desde la línea de líquido saturado, a la que corresponde un

título de vapor x=0, y la de vapor saturado, a la que corresponde x=1. Un esquema con estas líneas se muestra en la figura 3.5.

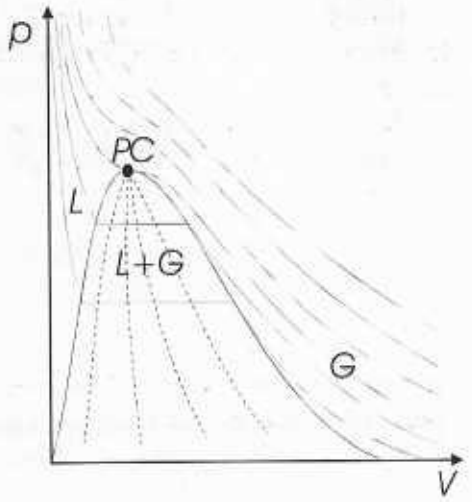


Figura 3.5. Líneas de título (a trazos) en un diagrama p-v con cambio de fase líquido-vapor

3.5. Cálculo de funciones de estado termodinámicas en sistemas bifásicos.

Durante los cambios de fase, las funciones de estado termodinámicas tienen un comportamiento proporcional a la masa de cada fase, y por tanto pueden determinarse sin más que conocer los valores de dichas funciones en condiciones de saturación y el valor del título. Llamando de forma genérica k a cualquier función de estado, se cumplirá:

$$k=(1-x)\,k_\alpha+x\,k_\beta \tag{3.33}$$

o bien:

$$k=k_\alpha+x\,\Delta k_{\alpha\beta} \quad \text{(siendo } \Delta k_{\alpha\beta}=k_\beta-k_\alpha\text{)} \tag{3.34}$$

Así, en el caso de una sustancia con equilibrio líquido-vapor, se tiene por ejemplo

$$v=(1-x)\,v_l+x\,v_v \tag{3.35}$$

$$u=(1-x)\,u_l+x\,u_v \tag{3.36}$$

$$s=(1-x)\,s_l+x\,s_v \tag{3.37}$$

$$h=(1-x)\,h_l+x\,h_v \tag{3.38}$$

$$g=(1-x)\,g_l+x\,g_v \tag{3.39}$$

3.6. Ecuación de estado de Van der Waals

La ecuación de estado del gas ideal no reproduce con precisión el comportamiento de una sustancia real, especialmente cuando sus coordenadas termodinámicas se aproximan a las de la región del cambio de fase vapor-líquido, es decir, a la campana de

saturación. Van der Waals propuso una ecuación de estado que recoge la distorsión generada en las proximidades de la campana de saturación, que reproduce con cierta precisión la situación de su extremo superior, el punto crítico, pero que no reproduce correctamente la forma de las isotermas en el interior de la campana. Esta ecuación, además tiene justificación teórica a partir de la Teoría Cinética de los Gases, pues respecto a la ecuación del gas perfecto, la de Van der Waals añade un sumando a la presión justificable por el efecto de las interacciones moleculares, y resta un término denominado covolumen a la variable volumen, justificable por la pérdida de movilidad de las moléculas cuando éstas están muy próximas:

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \tag{3.40}$$

Es precisamente en condiciones de bajo volumen específico y de baja presión, en las que el covolumen tiene un efecto no despreciable frente al volumen ocupado por el gas, y el término de las interacciones moleculares tiene un efecto no despreciable frente a la presión. La ecuación suele escribirse también despejando la presión:

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2} \tag{3.41}$$

La ecuación de Van der Waals reproduce la curvatura de las isotermas supercríticas hasta llegar a la isoterma crítica, donde tiene lugar un punto de inflexión con pendiente nula. Esta doble condición permite establecer una relación entre los parámetros a y b de Van der Waals y las coordenadas del punto crítico, por medio de las derivadas primera y segunda de la presión respecto al volumen a temperatura constante:

$$\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_T=0\rightarrow\frac{-RT_c}{(v_c-b)^2}+\frac{2a}{v_c^3}=0\rightarrow a=\frac{RT_c v_c^3}{2(v_c-b)^2}\rightarrow a=\frac{RT_c v_c^3}{2\left(\frac{2}{3}v_c\right)^2}=\frac{9}{8}RT_c v_c \tag{3.42}$$

$$\left.\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right|_T=0\rightarrow\frac{2RT_c}{(v_c-b)^3}-\frac{6a}{v_c^4}=0\rightarrow\frac{2RT_c}{(v_c-b)^3}=\frac{6RT_c v_c^3}{2(v_c-b)^2 v_c^4}\rightarrow\frac{2}{v_c-b}=\frac{3}{v_c}\rightarrow b=\frac{v_c}{3} \tag{3.43}$$

aunque como las variables críticas más accesibles experimentalmente son la temperatura y la presión suele ser más útil manejar las expresiones (3.45), obtenidas tras particularizar la ecuación (3.41) en el punto crítico:

$$p_c=\frac{3}{8}\frac{RT_c}{v_c} \tag{3.44}$$

$$a=\frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p_c};\quad b=\frac{RT_c}{8p_c} \tag{3.45}$$

Inversamente, si se conocen los parámetros a y b de Van der Waals, es posible estimar las coordenadas críticas de la sustancia:

$$v_c=3b\,;\,T_c=\frac{8a}{27Rb}\,;\,p_c=\frac{a}{27b^2} \tag{3.46}$$

3.7. Variables reducidas y ley de estados correspondientes

El comportamiento de todos los gases es bastante similar si se comparan en relación a la situación de sus respectivos puntos críticos. Esto es precisamente lo que indica la ley de los estados correspondientes, cuyo enunciado es: "*Todos los gases que se hallan equidistantes de sus puntos críticos se comportan de la misma manera*". Por eso, es interesante definir unas nuevas coordenadas termodinámicas adimensionales, denominadas coordenadas reducidas, como el cociente entre las coordenadas del estado termodinámico y las del punto crítico:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \; ; \; T_r = \frac{T}{T_c} \; ; \; v_r = \frac{v}{v_c} \tag{3.47}$$

Si ahora en la ecuación de Van der Waals, por ejemplo en su expresión (3.40), se sustituyen los parámetros críticos por sus expresiones (3.46), se obtiene una ecuación de estado en función única y exclusivamente de las variables reducidas:

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3v_r - 1) = 8T_r \tag{3.48}$$

Esta ecuación, al no contener ningún parámetro específico del gas, demuestra el idéntico comportamiento de todos los gases con relación a su punto crítico, y por tanto es una formulación de la ley de los estados correspondientes.

3.8. Factor de compresibilidad

El factor de compresibilidad es una variable que expresa el alejamiento de un gas al comportamiento del gas ideal. Se define como:

$$z = \frac{pv}{RT} \tag{3.49}$$

Un gas perfecto tiene un factor de compresibilidad unidad, y la diferencia respecto de este valor, positiva o negativa, cuantifica las diferencias respecto al mencionado comportamiento ideal.

Como consecuencia de la ley de estados correspondientes, es posible llegar a una expresión del factor de compresibilidad aplicable a cualquier gas, en función de sus variables reducidas. Sustituyendo en (3.49) las expresiones (3.47), y posteriormente la (3.44) (específica de la ecuación de Van der Waals):

$$z = \frac{p_c v_c}{RT_c} \frac{p_r v_r}{T_r} = \frac{3}{8} \frac{p_r v_r}{T_r} \tag{3.50}$$

lo que conduce a que el factor de compresibilidad crítico es, según la ecuación de Van der Waals, z_c=0.375. En realidad el factor de compresibilidad crítico no es un invariante sino que es específico para cada gas (ver tabla 3.1), estando su valor usualmente algo por debajo de 0.3. La inexacta estimación obtenida a partir de la ecuación de Van der Waals demuestra, por una parte, que la ley de estados correspondientes es solo

aproximada, y por otra, que si se pretende reproducir el comportamiento de un gas de forma muy precisa es necesario recurrir a ecuaciones de estado aún más complejas.

A partir de cualquier ecuación de estado puede obtenerse una expresión del factor de compresibilidad, en función de las coordenadas termodinámicas. En el caso de un gas que responda a la ecuación de Van der Waals queda:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} \tag{3.51}$$

La figura 3.6 muestra un mapa generalizado del factor de compresibilidad, en función de presión reducida y de la temperatura reducida. Debido a la ley de estados correspondientes, todas las sustancias cumplen este diagrama de forma aproximada. En la figura puede observarse que cuanto menor es la presión más se aproxima el gas real a un gas perfecto, y que lo mismo ocurre cuando aumenta la temperatura. Esta tendencia ocurre tanto a bajas presiones, en las que el factor de compresibilidad es inferior a la unidad, como a altas presiones, en las que el factor de compresibilidad es superior a la unidad. El corte con la unidad de las isotermas ocurre siempre en valores de presión reducida próximos a 8.

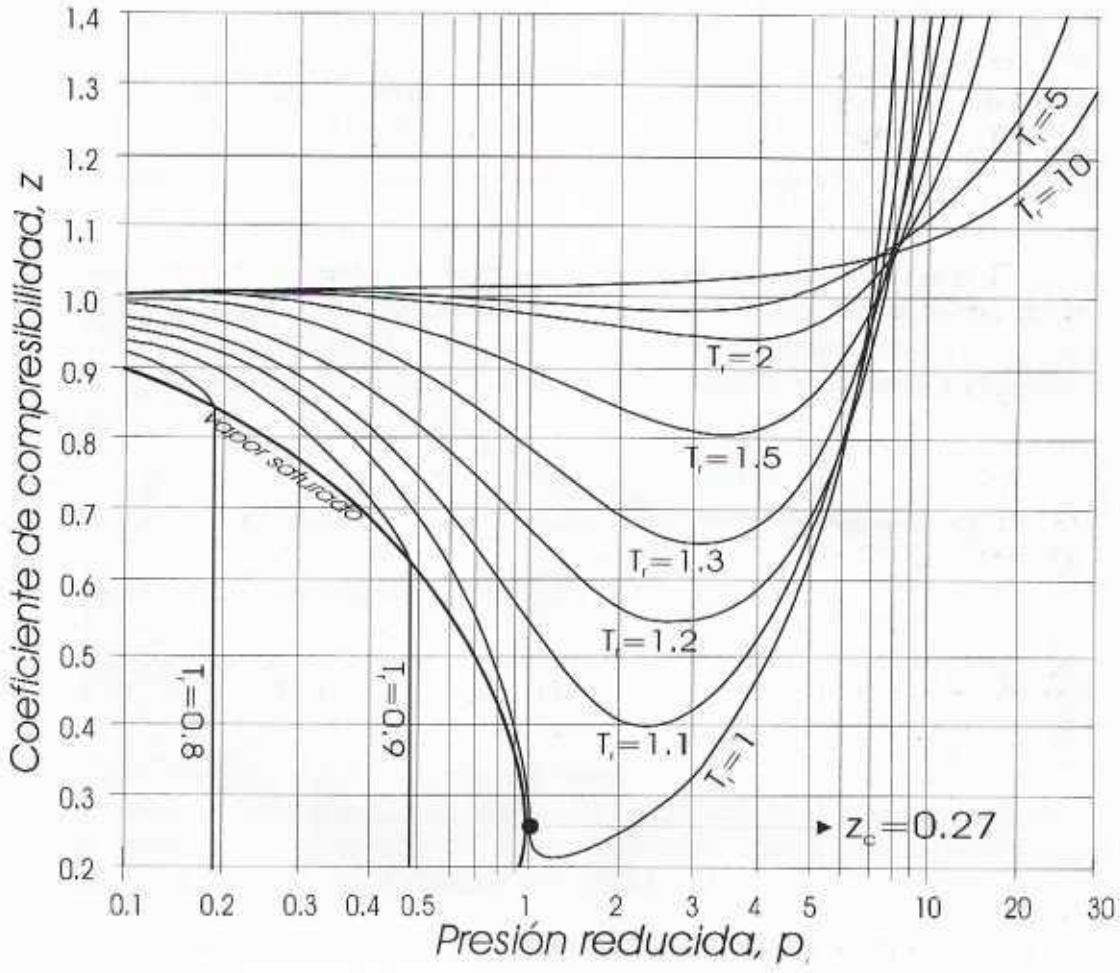


Figura 3.6. Isotermas en un diagrama generalizado z-lnp_r

Sustancia	T_c(K)	p_c(bar)	v_c (m^3/kg)	z_c	ω
Argón	151	48.6	$1.882.10^{-3}$	0.29	-0.00
Xenón	289.9	58.8	$0.905.10^{-3}$	0.29	0.00
Metano	190.7	46.4	$6.196.10^{-3}$	0.29	0.01
Oxígeno	154.8	50.8	$2.325.10^{-3}$	0.293	0.02
Nitrógeno	126.2	33.9	$3.216.10^{-3}$	0.291	0.04
Monóxido de Carbono	133	35.0	$3.324.10^{-3}$	0.294	0.04
Etileno	283.1	51.2	$4.420.10^{-3}$	0.27	0.08
Sulfuro de Hidrógeno	373.6	90.1	$2.876.10^{-3}$	0.284	0.1
Propano	369.9	42.6	$4.536.10^{-3}$	0.277	0.15
Acetileno	309.5	62.4	$4.340.10^{-3}$	0.274	0.19
Ciclohexano	553.2	40.5	$3.943.10^{-3}$	0.271	0.20
Benceno	562.1	49.2	$3.329.10^{-3}$	0.274	0.21
Anhídrido carbónico	304.2	73.9	$2.136.10^{-3}$	0.274	0.22
Amoníaco	405.6	114	$4.257.10^{-3}$	0.245	0.25
n-pentano	469.5	33.7	$4.310.10^{-3}$	0.269	0.25
n-hexano	507.3	30.3	$4.271.10^{-3}$	0.264	0.29
Acetona	509.1	47.6	$3.633.10^{-3}$	0.237	0.31
Agua	647.3	220.9	$3.153.10^{-3}$	0.233	0.34
n-heptano	540.3	27.4	$4.252.10^{-3}$	0.259	0.34
n-octano	568.6	24.9	$4.255.10^{-3}$	0.256	0.39
Metanol	513.2	79.5	$3.683.10^{-3}$	0.220	0.55
Etanol	516.3	63.8	$3.625.10^{-3}$	0.248	0.63

Tabla 3.1. Parámetros críticos y factor acéntrico de algunas sustancias

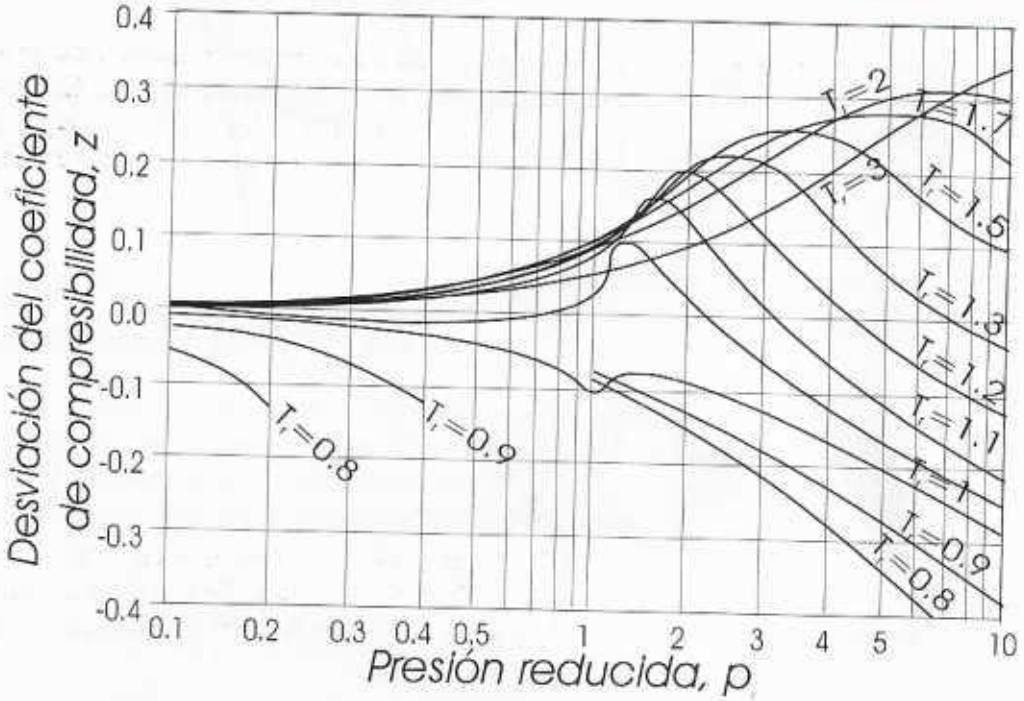


Figura 3.7. Desviación del coeficiente de compresibilidad, z[1]

Una estimación más precisa del factor de compresibilidad puede realizarse si se tiene e
cuenta la acentricidad de la sustancia, es decir su desviación respecto de la ley d
estados correspondientes, cuantificada a través del factor acéntrico (ver Tabla 3.1), qu

es mayor cuanto menor es la simetría esférica de la molécula. Para ello puede hacerse uso del diagrama de desviación del factor de compresibilidad, mostrado en la Figura 3.7, que permite completar la estimación del factor de compresibilidad por medio de:

$$z = z^0(p_r, T_r) + \omega z^1(p_r, T_r) \tag{3.52}$$

donde en este caso habría que identificar z^0 como el factor de compresibilidad generalizado, denominado simplemente z en la figura 3.6. La acentricidad de un gas es también tenida en cuenta por algunas ecuaciones de estado, como se verá a continuación.

3.9. *Otras ecuaciones de estado*

A parte de las ya vistas, otras ecuaciones de estado de interés son las siguientes:

- Berthelot-Clausius: Tiene en cuenta el efecto del covolumen pero no el de las interacciones moleculares. En el diagrama p-v las isotermas son hipérbolas con un desplazamiento de b hacia la derecha con respecto a las del gas perfecto.

$$p = \frac{RT}{v-b} \tag{3.53}$$

y el factor de compresibilidad:

$$z = \frac{v}{v-b} \tag{3.54}$$

- Berthelot: Tiene en cuenta tanto el covolumen como las interacciones moleculares, aunque haciendo éstas inversamente proporcionales a la temperatura. Es una ecuación de tercer grado, y puede reproducirse la situación del punto crítico a partir de sus derivadas primera y segunda de presión respecto a volumen a temperatura constante.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \tag{3.55}$$

Su factor de compresibilidad:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^2 v} \tag{3.56}$$

- Redlich-Kwong: También tiene en cuenta tanto el covolumen como las interacciones moleculares, aunque éstas las formula de forma algo más compleja y las relaciona con el covolumen. Puede igualmente reproducirse la situación del punto crítico a partir de sus derivadas.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2} v(v+b)} \tag{3.57}$$

Su factor de compresibilidad:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(v+b)} \tag{3.58}$$

- Dieterici: A diferencia de las anteriores con un solo término, de estructura exponencial, tiene en cuenta tanto el efecto del covolumen como el de las interacciones moleculares.

$$p = \frac{RT}{v-b}\exp\left(-\frac{a}{RTv}\right) \tag{3.59}$$

Su factor de compresibilidad:

$$z = \frac{v}{v-b}\exp\left(-\frac{a}{RTv}\right) \tag{3.60}$$

Existen otras muchas ecuaciones de estado, de diferente complejidad. Además es interesante la posibilidad de escribir las ecuaciones de estado como desarrollos en serie del factor de compresibilidad. Dichas expresiones se conocen como expresiones viriales y pueden tomar como variable base del desarrollo la presión o el volumen específico:

$$z=1+B'p+C'p^2+D'p^3+\ldots \tag{3.61}$$

$$z=1+\frac{B}{v}+\frac{C}{v^2}+\frac{D}{v^3}+\ldots \tag{3.62}$$

Ambas ecuaciones cumplen que cuando la presión tiende a 0 o el volumen a infinito, el factor de compresibilidad tiende a la unidad, es decir el gas se comporta como ideal. Combinando ambas ecuaciones es posible identificar las constantes de la expresión virial en presión con aquéllas de la expresión virial en volumen, quedando:

$$B'=\frac{B}{RT} \quad ; \quad C'=\frac{C-B^2}{(RT)^2} \quad ; \quad D'=\frac{D+2B^3-3BC}{(RT)^3} \tag{3.63}$$

Es habitual manejar expresiones viriales truncadas en función del nivel de exactitud requerido, o de la proximidad a las condiciones de saturación del gas. Las truncadas de primer orden solo toman el término de la primera potencia en p (o en $1/v$). Se puede comprobar que la expresión virial en p truncada de primer orden coincide con la ecuación de estado de Berthelot-Clausius, siendo el covolumen igual a B:

$$z=1+\frac{Bp}{RT}=\frac{pv}{RT}\rightarrow p=\frac{RT}{v-B} \tag{3.64}$$

La simplicidad de esta ecuación de estado limita su uso a gases en condiciones lejanas a las de saturación (v_r>2). Sin embargo, su utilización es interesante para gases con cierta acentricidad, si la constante B se parametriza en función de las coordenadas críticas y del factor acéntrico ω, tabulado para algunos gases en la tabla 3.1. Los dos parámetros auxiliares B^0 y B^1 se obtienen como función de la temperatura reducida a partir de las correlaciones de Pitzer:

$$B=\frac{RT_c}{p_c}\left(B^0+\omega B^1\right) \tag{3.65}$$

$$B^0=0.083-\frac{0.422}{T_r^{1.6}} \tag{3.66}$$

$$B^1=0.139-\frac{0.172}{T_r^{4.2}} \tag{3.67}$$

Las expresiones viriales no solo son ecuaciones de estado, sino que son formas de escribir cualquier ecuación de estado. Así por ejemplo, las ecuaciones de Berthelot-Clausius, Van der Waals, Berthelot y Redlich-Kwong, pueden desarrollarse como ecuaciones viriales en volumen:

- Berthelot-Clausius: $z=\dfrac{1}{1-\dfrac{b}{v}}=1+\dfrac{b}{v}+\dfrac{b^2}{v^2}+\dfrac{b^3}{v^3}+\ldots$ (3.68)

- Van der Waals: $z=\dfrac{1}{1-\dfrac{b}{v}}-\dfrac{a}{RTv}=1+\dfrac{b-\dfrac{a}{RT}}{v}+\dfrac{b^2}{v^2}+\dfrac{b^3}{v^3}+\ldots$ (3.69)

- Berthelot: $z=\dfrac{1}{1-\dfrac{b}{v}}-\dfrac{a}{RT^2v}=1+\dfrac{b-\dfrac{a}{RT^2}}{v}+\dfrac{b^2}{v^2}+\dfrac{b^3}{v^3}+\ldots$ (3.70)

- Redlich-Kwong: $z=\dfrac{1}{1-\dfrac{b}{v}}-\dfrac{\dfrac{a}{vRT^{3/2}}}{1+\dfrac{b}{v}}=1+\dfrac{b}{v}+\dfrac{b^2}{v^2}+\dfrac{b^3}{v^3}+\ldots-\dfrac{a}{vRT^{3/2}}\left(1-\dfrac{b}{v}+\dfrac{b^2}{v^2}-\dfrac{b^3}{v^3}+\ldots\right)=$

$$=1+\frac{b-\dfrac{a}{RT^{3/2}}}{v}+\frac{b^2+\dfrac{ab}{RT^{3/2}}}{v^2}+\frac{b^3-\dfrac{ab^2}{RT^{3/2}}}{v^3}+\ldots \tag{3.71}$$

3.10. Relación de Mayer para gases reales

La relación de Mayer estudiada en el tema 1 (1.25) solo es válida para gases perfectos. Si al sustituir en el primer principio la expresión diferencial de la energía interna se utiliza la propia de los gases reales (1.20), entonces queda:

$$c_v\mathrm{d}T=T\mathrm{d}s=\mathrm{d}u+p\mathrm{d}v=c_v\mathrm{d}T+\left(\left.\frac{\partial u}{\partial v}\right|_T+p\right)\mathrm{d}v \tag{3.72}$$

Derivando la entropía respecto al volumen a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right) \tag{3.73}$$

Sustituyendo (3.73) de nuevo en (3.72), y aplicando ahora la relación de Maxwel (RM3) (3.19):

$$c_e dT = c_v dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv = c_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \tag{3.74}$$

Particularizando para un proceso a presión constante se obtiene la expresió general de la relación de Mayer:

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{3.75}$$

Puede comprobarse que para ecuaciones de estado como las del gas perfecto o l de Berthelot-Clausius, la diferencia de calores específicos resulta igual a la constant del gas, mientras que para otras ecuaciones de estado como la de Van der Waals, la d Berthelot o la de Redlich-Kwong, resulta una expresión más compleja.

3.11. Coeficiente de Joule-Thompson

Tal como se vio en los temas 1 y 2, para un gas real la energía interna y la entalp no solo dependen de la temperatura, sino que también manifiestan cierta dependenc con las otras coordenadas termodinámicas. Dicha dependencia suele expresarse e función del volumen en el caso de la energía interna (1.20) y en función de la presión e el caso de la entalpía (2.4). Este hecho tiene como consecuencia que los proceso isoenergéticos o isoentálpicos no conserven la temperatura. El coeficiente de Joul Thompson cuantifica precisamente este fenómeno. Su aplicación más intuitiva consis en que indica si el flujo que atraviesa una obstrucción isoentálpica (provocándole un pérdida de presión) se enfría, en cuyo caso es positivo, o se calienta, caso en el que tom valor negativo. Gráficamente indica la pendiente de las curvas isoentálpicas en u diagrama *T-p*:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \tag{3.76}$$

Otra interpretación que puede darse al coeficiente de Joule-Thompso consecuencia de la anterior, es la variación de entalpía que sufre el gas en un proce isotermo. Para lograr que la expresión del coeficiente de Joule-Thompson refle directamente este concepto, puede obtenerse una relación entre las derivadas de entalp y temperatura respecto de la presión a partir de la derivación de la ecuación (2.4) entalpía constante:

$$0 = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = -\frac{1}{c_p}\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \tag{3.77}$$

Pudiéndose por tanto expresar el coeficiente de Joule-Thompson como:

$$\mu_{JT}=-\frac{1}{c_p}\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T \tag{3.78}$$

Esta última derivada indica la pendiente de las curvas isotermas en un diagrama *h-p*, lo que cualitativamente coincide (con signo opuesto) con la pendiente de las isotermas en el más habitual diagrama *h-s*. Cuando estas curvas alcanzan un máximo, éste se denomina punto de inversión, y puede dibujarse la correspondiente curva de inversión (figura 3.8).

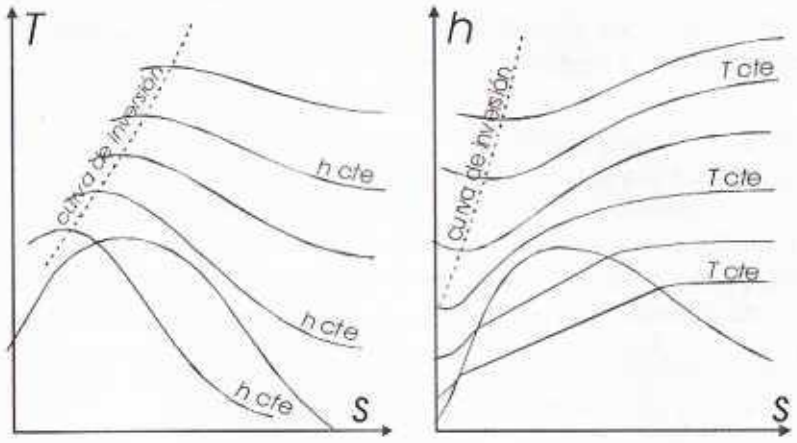


Figura 3.8. Curva de inversión en los diagramas T-s y h-s

Para calcular el coeficiente de Joule-Thompson a partir de la ecuación de estado que reproduce el comportamiento de un gas es necesario escribir la entalpía en función de las coordenadas termodinámicas, por lo que debe combinarse la ecuación (3.78) con la (3.7), y posteriormente con la Relación de Maxwell RM4 (ecuación 3.20), quedando:

$$\mu_{JT}=-\frac{1}{c_p}\left.\frac{\partial h}{\partial p}\right|_T=-\frac{1}{c_p}\left(T\left.\frac{\partial s}{\partial p}\right|_T+v\right)=\frac{1}{c_p}\left(T\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p-v\right) \tag{3.79}$$

donde puede comprobarse que para un gas ideal el coeficiente de Joule-Thompson es nulo, para otro que se comportase según la ecuación de Berthelot-Clausius sería constante y negativo, y que únicamente las ecuaciones cúbicas son capaces de recoger los variaciones del coeficiente en función de las coordenadas termodinámicas.

3.12. Coeficientes de dilatación y piezotérmicos

Existen coeficientes que cuantifican la sensibilidad de una variable termodinámica ante variaciones de otra, para cada estado termodinámico. Su valor puede obtenerse aplicando las derivadas que los definen a la ecuación de estado que describe el comportamiento del gas. Lo más importantes son:

- Coeficiente de dilatación isobárico. Describe la variación del volumen específico de un gas al calentarse o enfriarse a presión constante:

$$\beta=\frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial T}\right|_p \tag{3.80}$$

A veces se define en función de la densidad, pero el resultado es opuesto en signo a de la anterior definición:

$$\beta' = \frac{1}{\rho}\left.\frac{\partial \rho}{\partial T}\right|_p = -\beta \tag{3.81}$$

- Coeficiente piezotérmico. Describe la variación de la presión de un gas al calentarse o enfriarse a volumen constante:

$$\chi = \frac{1}{p}\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v \tag{3.82}$$

- Coeficiente de compresibilidad isotermo. Describe la variación del volumen específico de un gas al aumentar o disminuir su presión a temperatura constante:

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T \tag{3.83}$$

Los tres coeficientes están, lógicamente, relacionados entre sí, como puede comprobarse si se desarrolla por ejemplo el primero de ellos:

$$\beta = \frac{1}{v}\left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_T \left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_v = -\kappa p \chi \tag{3.84}$$

Y alguna de las expresiones hasta ahora estudiadas para los gases reales pueden escribirse en función de estos coeficientes, como por ejemplo la diferencia de calores específicos:

$$c_p - c_v = Tpv\chi\beta \tag{3.85}$$

Bibliografía

- Van Wylen, G. Fundamentos de Termodinámica. Limusa-Wiley. Mexico, 1999.
- Ribes, A.; Gómez, J.L.; Díaz, R. Propiedades y correlaciones de líquidos y gases Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia. Valencia 1980.
- Abbot, M.M.; Van Ness, H.C. Termodinámica. Teoría y 225 problemas resueltos Schaum-McGraw-Hill. México, 1975.
- Boscá, J.; Marí, B. Curso de Termodinámica y Termotecnia. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, 1986.
- Potter, M.C.; Somerton, G.W. Termodinámica para ingenieros. McGraw-Hill Madrid, 2004.
- Jones, J.B.; Dugan, R.E. Engineering thermodynamics. Prentice-Hall, New Jersey 1996.

Cuestiones

Indicar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

1. Los valores de p, v y T críticos son las coordenadas termodinámicas del punto triple, en el que coexisten las tres fases.
2. Durante un proceso de sublimación a presión constante la temperatura permanece también constante.
3. El punto crítico es el de mayor entalpía de toda la campana de saturación.
4. El calor latente de vaporización de una sustancia a una cierta temperatura es la entalpía de saturación del gas menos la del líquido a esa temperatura.
5. Cuando la temperatura de una sustancia es superior a la del punto triple, su temperatura reducida es mayor que la unidad.
6. Durante un cambio de fase líquido-gas, la temperatura y presión reducidas son siempre inferiores o iguales a la unidad.
7. La entalpía de vaporización de un líquido es nula a la temperatura crítica
8. La presión reducida de un gas saturado puede ser superior a la unidad.
9. El volumen reducido de un vapor húmedo siempre es inferior a la unidad.
10. El calor necesario para evaporar un líquido disminuye al aumentar su temperatura.
11. En el punto crítico el factor de compresibilidad vale la unidad.
12. El coeficiente de compresibilidad de un gas tiende a la unidad cuando la presión tiende a cero.
13. Al calentar vapor húmedo en un recinto cerrado y rígido el título de vapor siempre aumenta.
14. Durante el proceso de evaporación reversible a presión constante de un líquido la entalpía libre no se modifica.
15. Al calentar un gas encerrado en un recinto rígido disminuye su energía libre (función de Helmholtz).
16. En valor absoluto, la variación de energía libre de Helmholtz indica el trabajo intercambiado reversiblemente a temperatura constante por un sistema cerrado.
17. Al evaporar un líquido a presión constante la energía libre (función de Helmholtz) permanece invariable.
18. En un proceso isotermo y reversible con gas perfecto la variación de entalpía libre (función de Gibbs) coincide con el calor intercambiado, cambiada de signo.
19. La entalpía libre de una sustancia de título 0.5 es igual a la entalpía libre de dicha sustancia tras evaporarse en un recipiente de volumen constante.
20. Durante una expansión isoentrópica desde condiciones de vapor saturado el título siempre disminuye.
21. La entropía de un vapor húmedo cuya fracción líquida ocupa el 50% del volumen total es la semisuma de las entropías del líquido saturado y del vapor saturado a la misma presión de saturación.
22. El cociente entre las diferencias entre la energía interna de un vapor húmedo y la del líquido saturado a esa misma temperatura, y entre la entalpía del vapor húmedo y la del líquido saturado a esa temperatura, es igual al cociente entre la energía interna de vaporización y la entalpía de vaporización.
23. Durante un cambio de fase reversible a presión constante la entalpía libre permanece constante.
24. Para presiones inferiores a la crítica, el factor de compresibilidad de un gas real se aproxima a la unidad al disminuir su presión manteniendo constante su temperatura.
25. El factor de compresibilidad siempre aumenta con la temperatura.

26. Al condensarse un gas su factor de compresibilidad disminuye.
27. El factor de compresibilidad de un gas durante su proceso de condensación es siempre menor que la unidad.
28. En una expansión isoentálpica un vapor de agua saturado disminuye su temperatura.
29. La ley de estados correspondientes indica que en las mismas condiciones de presión y temperatura todos los gases ocupan el mismo volumen por unidad de número de moles.
30. Un gas que respondiera a la ecuación de Berthelot-Clausius no tendría punto crítico.
31. Un gas que responda a la ecuación de Redlich-Kwong no tendría punto crítico.
32. Conocido en factor acéntrico y las coordenadas del punto crítico de una sustancia es posible simular su comportamiento a través de la ecuación de estado de Berthelot-Clausius.
33. Para un gas que cumpla la ecuación de Berthelot-Clausius la diferencia de calores específicos a presión y volumen constante coincide con la constante del gas (R).
34. El coeficiente de Joule-Thompson para el agua en el punto crítico es nulo.
35. El coeficiente de Joule-Thompson para un gas perfecto es nulo para cualquier condición de presión, temperatura y volumen.
36. El coeficiente de Joule-Thompson del agua en el interior de la campana de saturación es nulo.
37. Si al expandirse isoentálpicamente un gas su temperatura aumenta, entonces su coeficiente de Joule-Thompson es positivo.
38. Si un gas se enfría al expandirse cuando cruza en régimen permanente una válvula de forma adiabática y sin variación de sus energías cinética y potencial, su coeficiente de Joule-Thompson es negativo.
39. El coeficiente de dilatación isobárico del agua es siempre positivo.
40. El coeficiente piezotérmico de una sustancia en estado líquido es mayor que en estado vapor.
41. El coeficiente piezotérmico del agua en proceso de congelación es negativo.
42. El coeficiente piezotérmico expresa la variación de la presión con la temperatura en un proceso isócoro.
43. La pendiente de la curva que representa el logaritmo neperiano de la presión de saturación frente a la inversa de la temperatura alcanza pendiente nula en el punto crítico.
44. El coeficiente piezotérmico de un gas perfecto es siempre positivo.
45. El coeficiente de compresibilidad isotermo de un gas perfecto coincide con la inversa de la presión.
46. El coeficiente de dilatación isobárico de un gas perfecto coincide con la inversa de la temperatura.
47. Cuando un vapor húmedo se calienta y evapora en un recinto cerrado, su coeficiente piezotérmico se reduce tras alcanzar la condición de vapor saturado.
48. La entalpía de un vapor húmedo de título 0.2 es la quinta parte de la entalpía del vapor saturado a esa misma presión.
49. El coeficiente de dilatación isobárico de un vapor húmedo es infinito.
50. En condiciones ambientales (alrededor de 1 bar y 25ºC) la temperatura del aire es supercrítica.
51. Si la temperatura reducida de un gas es inferior a la unidad su presión reducida también lo es.
52. La pendiente de las adiabáticas en un diagrama p-h coincide con la densidad de la sustancia.

53. El factor de compresibilidad de un vapor saturado es mayor cuanto mayores son su presión y temperatura.
54. Cuando al expandirse a su paso por una válvula isoentálpica un gas se enfría, su coeficiente de Joule-Thompson es negativo.
55. Si se mezclan adiabáticamente dos corrientes de vapor húmedo de igual gasto másico el título de vapor de la corriente saliente es la media aritmética de los títulos de las corrientes entrantes.
56. Si se mezclan adiabáticamente dos corrientes de vapor húmedo de igual gasto másico la entalpía específica de la corriente saliente es la media aritmética de las entalpías específicas de las corrientes entrantes.
57. El volumen que ocupa un vapor saturado a una presión y temperatura determinadas es menor que el que se obtendría aplicando la ecuación de estado del gas ideal.

TEMA 4. CICLOS TERMODINAMICOS

4.1. Definición y clasificaciones.

Los ciclos termodinámicos son la aplicación más técnica de la termodinámica, ya que reproducen el comportamiento cíclico del fluido de trabajo de una máquina térmica durante el funcionamiento de ésta. En los apartados siguientes se estudiarán los ciclos termodinámicos más característicos por su carácter didáctico, por sus especiales propiedades o por su aplicabilidad a máquinas térmicas de utilización en la industria o en el transporte.

Es necesario indicar que los ciclos termodinámicos constituyen una referencia teórica, que a menudo no se corresponde con exactitud con la evolución real de un fluido en el interior de una máquina térmica, debido a muchas razones como son: las irreversibilidades de los procesos, las pérdidas de calor, las fugas másicas, las pérdidas de carga en los conductos, la heterogeneidad de los fluidos circulantes, y debido igualmente a otros fenómenos de compleja simulación. En este sentido puede afirmarse que los ciclos termodinámicos son los modelos matemáticos más sencillos, dentro del amplio espectro de modelos que pretenden simular el comportamiento de las máquinas térmicas.

Los ciclos termodinámicos puede clasificarse de las siguientes formas:

- Ciclos directos y ciclos inversos. Los primeros son los de aplicación a máquinas térmicas, y recorren los diagramas típicos de representación (p-v, T-s, h-s) en sentido horario. Los ciclos inversos son de aplicación a máquinas frigoríficas y recorren los diagramas típicos (p-h, h-s) en sentido antihorario.

- Ciclos para sistemas abiertos y ciclos para sistemas cerrados. Los primeros son de aplicación a máquinas de flujo continuo. Cada una de las máquinas que componen la instalación tiene una permanente renovación del fluido, aunque en su conjunto el sistema puede recircular el flujo por completo. Su representación gráfica más habitual son los diagramas T-s o h-s (y p-h si son inversos). Los ciclos para sistemas cerrados son de aplicación a máquinas de desplazamiento positivo, en las que el volumen de control se modifica a lo largo del propio ciclo. Suelen renovar el fluido en una etapa determinada del ciclo, y no de forma continua. Su representación más común es el diagrama p-v.

- Ciclos de fluido condensable y ciclos de fluido no condensable. En los primeros el fluido cambia de fase durante su evolución, de modo que durante un tramo del ciclo el fluido es líquido y en el otro es vapor. Debido a las características del fluido, suele recircularse éste por completo, y se aplican siempre a máquinas de flujo continuo. En los ciclos de fluido no condensable, el fluido (gaseoso) no cambia de fase. Pueden ser de ciclo cerrado o de ciclo abierto. Esta última condición paradójica se refiere a que el gas, por haber sufrido una transformación química (proceso de combustión) se expulsa al final del ciclo al mismo tiempo que se renueva la carga con gas fresco. El ciclo, pues, se cierra de forma imaginaria para retornar a las condiciones termodinámicas iniciales. Los ciclos de fluido no condensable son de aplicación tanto en máquinas de flujo continuo como en máquinas de desplazamiento positivo.

4.2 Ciclos directos para sistemas abiertos con fluido condensable

Estos ciclos, como todos los que pueden definirse para sistemas abiertos, suelen trabajar entre dos niveles de presión claramente definidos, que se mantienen prácticamente constantes durante la circulación del flujo salvo ligeras pérdidas de presión provocadas por el rozamiento de éste con las paredes de los conductos, necesarios para conectar los distintos elementos de una máquina térmica de flujo continuo. Por eso se maneja como parámetro característico del ciclo la relación de compresión, r_p, definida como el cociente entre las presiones extremas del ciclo.

4.2.1. Ciclo de Carnot

El ciclo de Carnot, ya estudiado en el apartado 1.15, se recupera aquí como ciclo de interés en máquinas de fluido condensable, debido a que durante los procesos de evaporación y condensación del fluido las evoluciones isotermas que lo definen son al mismo tiempo evoluciones isóbaras. Precisamente esta condición de isóbaras, propia como ya se ha dicho de los procesos de circulación de flujos a lo largo de conductos, hace que el ciclo de Carnot se manifieste como un ciclo tecnológicamente alcanzable en máquinas de flujo continuo, con un interés teórico, aunque como se verá no exento de inconvenientes.

En el caso de partir de un proceso de evaporación completo, el ciclo de Carnot se representa en la figura 4.1, en los principales sistemas de representación (se incluye el p-v por razones didácticas aun no siendo usual en esta aplicación).

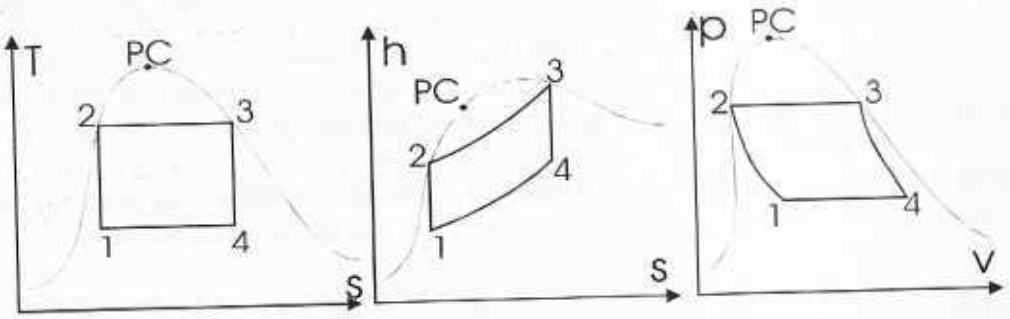


Figura 4.1. Ciclo de Carnot con fluido condensable

El rendimiento de este ciclo, además de poder expresarse en función exclusivamente de las temperaturas de absorción y cesión de calor (1.41), puede expresarse en función de entalpías, ya que se identifican con incrementos de entalpía tanto los intercambios de calor (por ocurrir a presión constante) (2.19), como los trabajos realizado o recibido por compresor o turbina (por ser usualmente los procesos adiabáticos y despreciables las variaciones de energía cinética) (2.20):

$$\eta_c = \frac{Q}{Q_a} = \frac{Q_a - Q_c}{Q_a} = \frac{(h_3 - h_2) - (h_4 - h_1)}{h_3 - h_2} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2} = \frac{W}{Q_a} \qquad (4.1)$$

El ciclo de Carnot presenta varios inconvenientes a la hora de llevarlo a la práctica, como son las grandes irreversibilidades que durante tanto al final de la expansión como al principio de la compresión provocaría la presencia de un flujo bifásico, o la dificultad de controlar una condensación parcial hasta la entropía de saturación del líquido a alta presión. Además, la necesidad de recibir calor en

condiciones subcríticas condiciona los rangos de presión y temperatura del ciclo, lo que para algunas sustancias como el agua, cuya temperatura crítica es de 374.15 °C, constituye una limitación importante. Por estas razones suelen utilizarse en instalaciones de potencia otros ciclos derivados del de Carnot, como los que se exponen a continuación.

4.2.2. *Ciclo de Rankine simple*

Propuesto por el ingeniero escocés W.J.M. Rankine hacia 1860, el ciclo Rankine constituye el ciclo básico de funcionamiento de las turbinas de vapor, empleadas actualmente como grandes plantas de generación de potencia. Tal como se aprecia en la figura 4.2, se diferencia del ciclo de Carnot en que la condensación termina en condiciones de líquido saturado, por lo que la compresión puede realizarse por medio de una bomba hidráulica. Como consecuencia, el líquido saliente de ésta debe ser precalentado hasta su temperatura de ebullición antes de evaporarse.

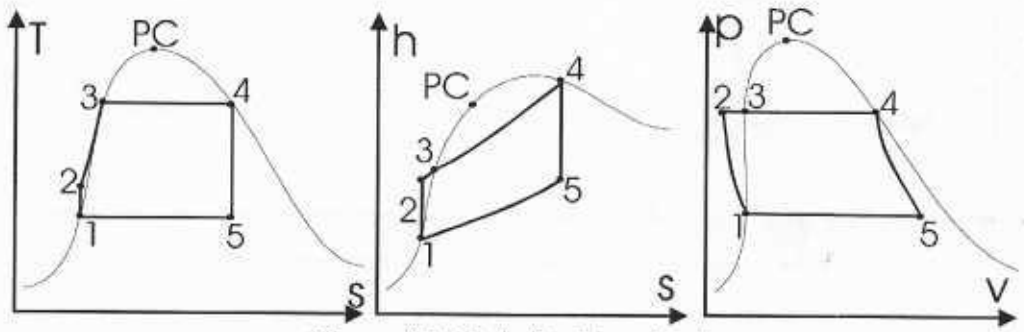


Figura 4.2. Ciclo Rankine simple

El rendimiento de este ciclo es algo inferior al de Carnot, tal como puede apreciarse en el diagrama *T-s*, pero la etapa de compresión es mucho más fácil de realizar. El trabajo recibido por la bomba puede calcularse asumiendo el flujo como incompresible, es decir tomando el volumen específico del líquido constante.

$$\eta = \frac{Q}{Q_a} = \frac{Q_{24} - Q_{51}}{Q_{24}} = \frac{(h_4 - h_2) - (h_5 - h_1)}{h_4 - h_2} = \frac{(h_4 - h_5) - (h_2 - h_1)}{h_4 - h_2} = \frac{|W_t| - |W_b|}{|Q_a|} \qquad (4.2)$$

$$|W_b| = h_2 - h_1 = v(p_2 - p_1) \qquad (4.3)$$

Este ciclo comparte con el de Carnot las desventajas antes comentadas de irreversibilidades durante la expansión y de limitación de temperaturas máximas, y por tanto de rendimiento.

4.2.3. *Ciclo de Rankine con recalentamiento*

El recalentamiento consiste en prolongar la etapa de absorción de calor para producir un sobrecalentamiento del vapor saturado elevando su temperatura (figura 4.3). En la práctica esto puede conseguirse en la misma caldera o en un sobrecalentador específico. El esquema más simple de una instalación con recalentamiento sería el de la figura 4.4. De esta forma, las limitaciones de temperatura máxima ya no son de tipo termodinámico sino que vienen impuestas por la resistencia térmica del material en

contacto con el vapor en su punto de máxima temperatura, es decir, a la entrada de la turbina.

El rendimiento de este ciclo es superior al del de Rankine simple, pues si se descompone el nuevo ciclo en ciclos diferenciales de Carnot, las temperaturas de los focos calientes de los ciclos añadidos son mayores, por lo que éstos contribuyen a incrementar el rendimiento. Además el rendimiento isoentrópico de la turbina se incrementa por encontrarse el vapor a la salida de la misma mas seco. El rendimiento del ciclo en este caso vale:

$$\eta = \frac{(h_5 - h_6) - (h_2 - h_1)}{h_5 - h_2} \tag{4.4}$$

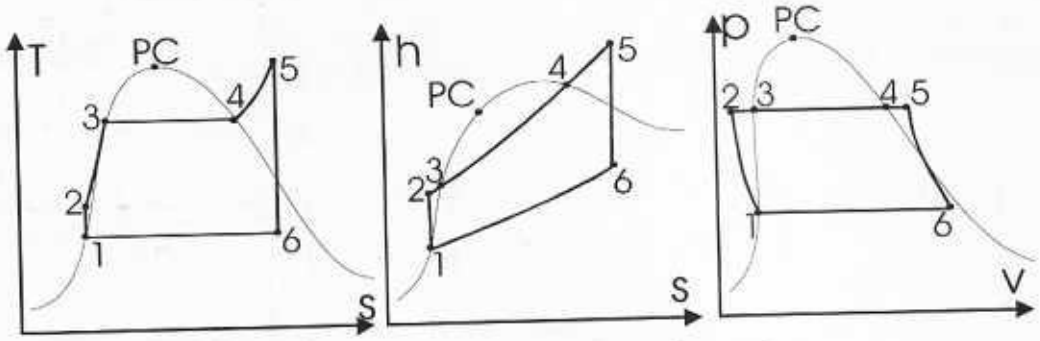


Figura 4.3. Ciclo Rankine con recalentamiento

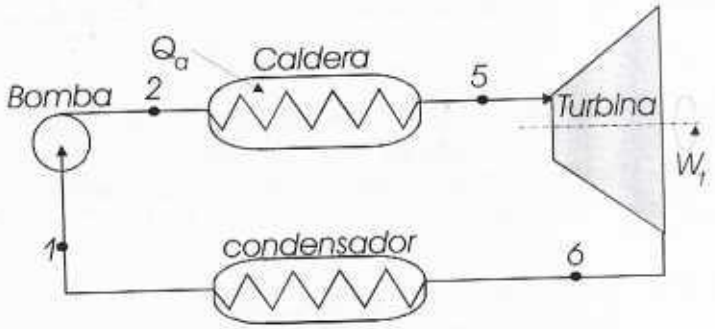


Figura 4.4. Esquema de la instalación con ciclo Rankine con recalentamiento.

4.2.4. Ciclo de Rankine con recalentamiento intermedio

En un intento de mejorar aún más el rendimiento del ciclo, es posible realizar varios recalentamientos del vapor a diferentes presiones, para lo cual la turbina se descompone en dos o tres cuerpos (de alta y de baja presión, o de alta, media y baja presión respectivamente) unidos generalmente por un mismo árbol entre los cuales el vapor, en condiciones próximas a las de saturación, se dirige a recalentadores específicos integrados o no en la propia caldera. El calentamiento al que se somete el vapor en cada caso en condiciones de diseño suele apurarse hasta la máxima temperatura recomendada para el material de los álabes de entrada de los diferentes cuerpos de la turbina. Un esquema de un ciclo sencillo de turbina de vapor con recalentamiento se muestra en la figura 4.5, donde por ser un ciclo más real que los anteriores, se representa ya el incremento de entropía asociado a la expansión en la turbina que permite cuantificar el rendimiento isoentrópico. Otro esquema de la instalación correspondiente se muestra en la figura 4.6.

El rendimiento de este ciclo es superior al anterior, por aumentar la temperatura media de recepción de calor del ciclo, y además se incrementa todavía más el título de vapor a la salida de los diferentes cuerpos de la turbina con la consiguiente mejora en su rendimiento isoentrópico y disminución de los desgastes. La expresión del rendimiento del ciclo en el caso del esquema es:

$$\eta = \frac{(h_5 - h_6) + (h_7 - h_8) - (h_2 - h_1)}{(h_5 - h_2) + (h_7 - h_6)} \tag{4.5}$$

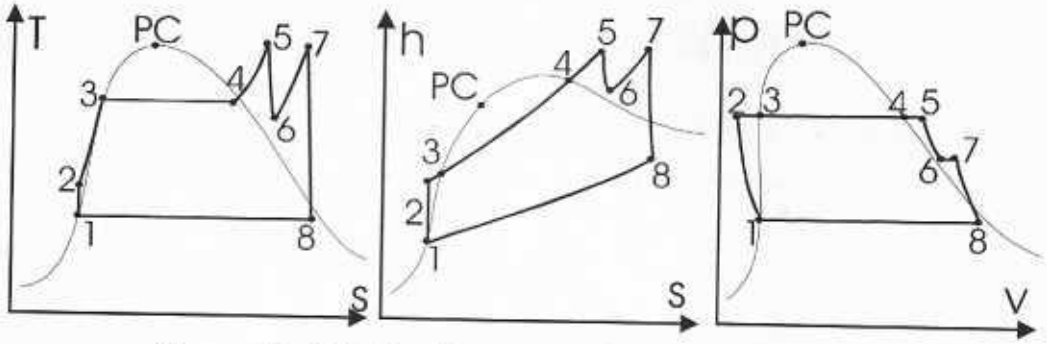


Figura 4.5. Ciclo Rankine con recalentamiento intermedio

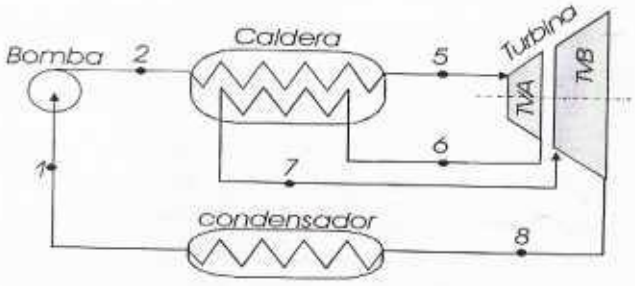


Figura 4.6. Esquema de la instalación con ciclo Rankine con recalentamiento intermedio

4.2.5. Ciclo de Rankine con regeneración

Aunque la regeneración y los recalentamientos intermedios suelen coexistir en las grandes instalaciones de generación de potencia con vapor de agua, por razones didácticas se presenta a continuación un ejemplo de ciclo Rankine con regeneración (dos extracciones) pero sin recalentamiento (figuras 4.7 y 4.8). La regeneración consiste en extraer parte del vapor que se expansiona en la turbina con el fin de mezclarlo con el agua saliente del condensador y ahorrar así parte de la energía empleada en calentarla. Se consigue por tanto una reducción del calor aportado al fluido en la caldera, a costa de una pequeña reducción del trabajo de expansión producido por la turbina. En definitiva, mientras la cantidad de vapor extraída no sea excesiva, el rendimiento experimenta un incremento. El número de extracciones en instalaciones de vapor oscila entre 2 y 9.

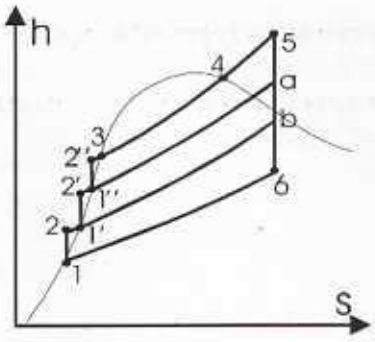


Figura 4.7. Ciclo Rankine con regeneración

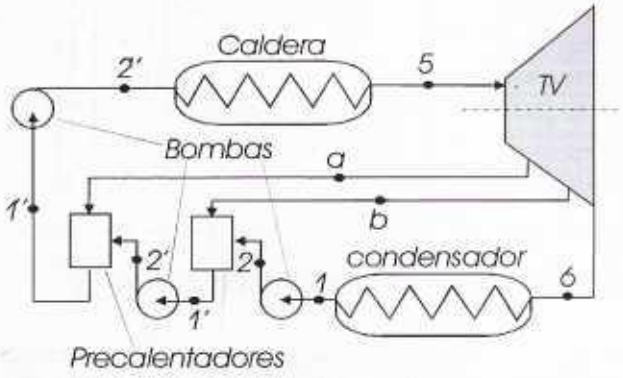


Figura 4.8. Instalación con ciclo Rankine con regeneración.

Dos ventajas adicionales de la regeneración son, por una parte, la mejora del rendimiento isoentrópico de la turbina, al disminuir el gasto en la etapa de mayor humedad, que es precisamente la que ocasiona mayores pérdidas, y por otra parte, la reducción de la sección de salida de la turbina, dimensión crítica en las turbinas dado el elevado volumen específico del vapor cuando sale de la misma, y limitante de la velocidad de giro de la propia turbina y por tanto de la potencia que puede generar.

La presencia de los precalentadores, que en realidad son mezcladores, permite plantear los balances másicos y energéticos. Aplicando el primer principio en sistemas abiertos y estacionarios, y despreciando el calor transmitido al entorno, los balances energéticos se convierten en balances entálpicos:

$$\sum \dot{m}_e = \dot{m}_s \tag{4.6}$$

$$\sum \dot{m}_e h_e = \dot{m}_s h_s \tag{4.7}$$

Combinando los dos balances puede escribirse:

$$\sum \dot{m}_e (h_e - h_s) = 0 \tag{4.8}$$

En concreto, para los dos precalentadores del ejemplo de la figura 4.8, y dividiendo por el gasto másico total circulante por la instalación:

- Precalentador de baja: $(1-\alpha_1-\alpha_2)\,(h_{1'}-h_2) = \alpha_2(h_b-h_{1'})$ (4.9)

- Precalentador de alta: $(1-\alpha_1)\,(h_{1''}-h_{2'}) = \alpha_1(h_a-h_{1''})$ (4.10)

Siendo α_1 y α_2 las proporciones en tanto por uno de gastos másicos extraídos respecto al total a la entrada de la turbina:

$$\alpha_1 = \frac{\dot{m}_a}{\dot{m}_{Total}} \quad ; \quad \alpha_2 = \frac{\dot{m}_b}{\dot{m}_{Total}} \tag{4.11}$$

Estas ecuaciones permiten determinar las entalpías de extracción si se establecen los gastos extraídos, o bien éstos si se fijan las entalpías de extracción. El rendimiento del ciclo queda:

$$\eta = \frac{(h_5-h_a)+(1-\alpha_1)(h_a-h_b)+(1-\alpha_1-\alpha_2)(h_b-h_6)-\left[(h_{2'}-h_{1'})+(1-\alpha_1)(h_2-h_1)+(1-\alpha_1-\alpha_2)(h_2-h_1)\right]}{h_5-h_{2'}} \tag{4.12}$$

donde normalmente el trabajo realizado por las bombas es despreciable frente al generado en la turbina.

4.3 Ciclos directos para sistemas abiertos con fluido no condensable

La utilización en ciertas máquinas de fluidos no condensables, y generalmente en condiciones muy alejadas del cambio de fase, permiten asumir en muchos casos un comportamiento de gas perfecto para el fluido de trabajo. Esto a su vez permite plantear las ecuaciones en función de temperaturas en lugar de entalpías y aplicar expresiones sencillas para describir transformaciones como las adiabáticas, isóbaras, etc. También en estos ciclos se maneja como parámetro característico la relación de compresión, r_p, definida como cociente entre las presiones.

4.3.1. Ciclo Brayton simple

Es el ciclo básico que siguen las instalaciones con turbina de gas, por lo que su aplicación en la industria y el transporte es muy importante. Debe su nombre al ingeniero americano G.B. Brayton, aunque éste materializó el ciclo sobre un motor alternativo de dos cilindros en 1870. El ciclo Brayton está compuesto por dos transformaciones isóbaras y dos isoentrópicas (figura 4.9). Por ser el fluido no condensable la compresión se realiza con un compresor, para cuyo accionamiento se requiere una potencia no despreciable, generalmente proporcionada por la propia turbina al estar unidos compresor y turbina por medio de un mismo eje (figura 4.10).

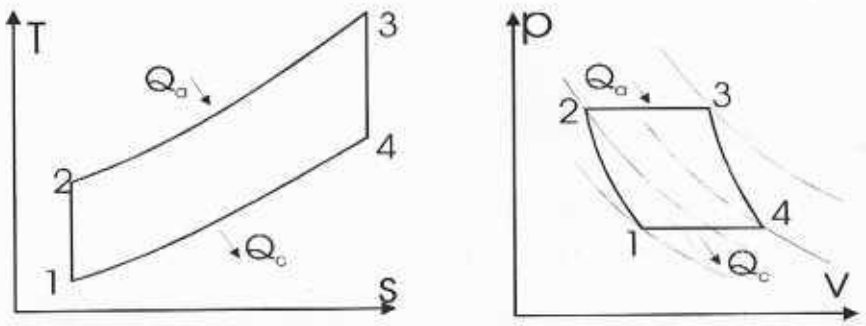


Figura 4.9. Ciclo Brayton en los diagramas T-S y p-v.

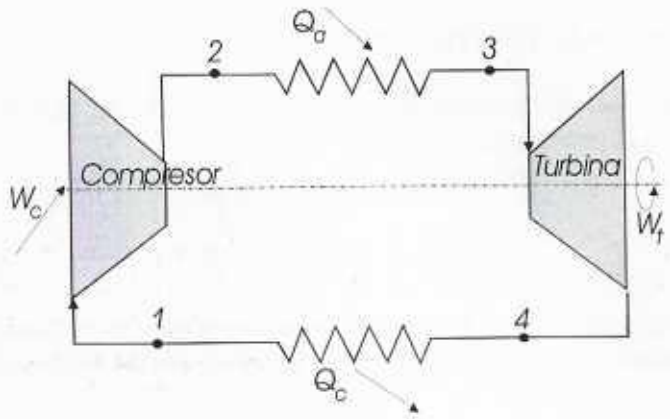


Figura 4.10. Instalación con ciclo Brayton.

La absorción de calor por parte del fluido operante, representada en la figura 4.9. como si procediese del exterior, procede generalmente del propio fluido por medio de una reacción de combustión, lo que da a estas máquinas el nombre de motores de combustión interna. Esto implica un cambio en las propiedades del fluido e impide su reutilización en el siguiente ciclo, haciéndose necesaria una renovación permanente del flujo. En los motores en los que así ocurre, la transformación 4-1 es puramente ficticia, ya que no se logra enfriando el fluido a la salida de la turbina sino sustituyendo éste por un gasto másico similar de fluido en las condiciones de entrada al compresor. Existen también las turbinas de gas de ciclo cerrado y combustión externa, donde el esquema de la figura 4.10 sí se corresponde con la realidad.

El rendimiento de este ciclo puede calcularse suponiendo comportamiento de gas perfecto, lo que implica, como se vio en el apartado 1.7, la consideración de c_p constante. Esto puede suponer un pequeño error si el rango de variación de temperaturas es muy amplio pues como es sabido, el calor específico a presión constante sufre cierta variación con la temperatura:

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{c_p(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} \approx 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \tag{4.13}$$

Suponiendo que tanto la compresión 1-2 como la expansión 3-4 son adiabáticas y reversibles, es decir, isoentrópicas, y como además tienen lugar entre las mismas presiones, es posible aplicar para dichas transformaciones la relación entre variables termodinámicas obtenida en el tema 1:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{T_3}{T_4} = r_p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \tag{4.14}$$

de donde:

$$T_3 - T_2 = (T_4 - T_1)\, r_p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \tag{4.15}$$

y sustituyendo en (4.13), se obtiene una expresión del rendimiento que depende exclusivamente de la relación de compresión:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \tag{4.16}$$

4.3.2. *Ciclo Brayton con recalentamiento y enfriamiento intermedio*

Se agrupan en este apartado el recalentamiento y el enfriamiento intermedios, aunque sería posible la existencia de solo uno de ellos sobre el ciclo Brayton básico. El objetivo de esta técnica es aumentar el trabajo del ciclo, que está limitado por la imposibilidad de elevar la temperatura máxima del ciclo por encima de la resistencia térmica de los materiales (especialmente a la entrada de la turbina) y por el calentamiento intrínseco a la compresión de un gas, que al ocasionar su dilatación restringe el gasto másico circulante por los conductos. Para ello se dividen expansión y compresión en dos etapas y se intercalan respectivamente, una aportación y una cesión de calor extras (figura 4.11). Esta división de la expansión y de la compresión permite, cuando ambas coexisten, elegir entre dos tipos de instalaciones, según se sitúen las turbinas y los compresores en doble eje (agrupando compresor y turbina de alta) o en simple eje. En el primer caso es posible conectar solo un eje al generador de potencia, dedicándose el otro exclusivamente a mover el compresor correspondiente. Ambas soluciones se muestran en la figura 4.12, donde para las aportaciones de calor se han simbolizado ya por medio de cámaras de combustión, y donde el conducto de cesión de calor entre turbina y compresor de baja se ha eliminado, mostrándose así las instalaciones más habituales en turbinas de gas de combustión interna.

Sin embargo, ambas soluciones, recalentamiento y enfriamiento, tienen como consecuencia una disminución del rendimiento del ciclo. Dicho inconveniente, se puede ver contrarrestado con otra ventaja, como es la posibilidad de la regeneración, que se verá en el apartado siguiente.

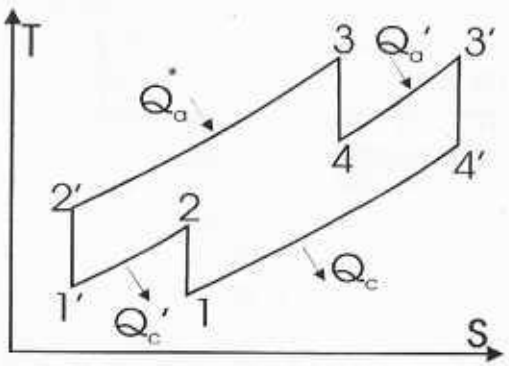


Figura 4.11. Ciclo Brayton con recalentamiento y con enfriamiento intermedios.

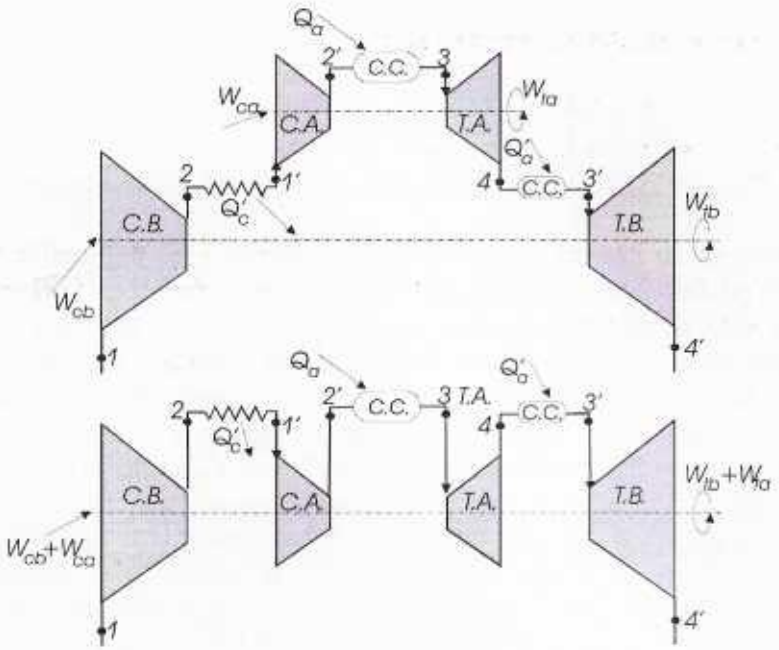


Figura 4.12. Instalaciones con ciclo Brayton con recalentamiento y con enfriamiento intermedios, en doble eje y en eje simple..

Siguiendo con la hipótesis de gas perfecto el rendimiento de este ciclo queda:

$$\eta = \left|\frac{W}{Q_a}\right| \approx \frac{(T_3 - T_4) + (T_{3'} - T_{4'}) - (T_2 - T_1) - (T_{2'} - T_{1'})}{(T_{3'} - T_4) + (T_3 - T_{2'})} \tag{4.17}$$

4.3.3. Ciclo Brayton con regeneración

La regeneración en ciclos Brayton consiste en un intercambio de calor (al contrario que en ciclos Rankine sin intercambio másico) desde el gas a la salida de la turbina hasta el de salida del compresor. Para que la regeneración merezca la pena es importante que la diferencia de temperaturas entre ambos puntos sea lo mayor posible. De este modo es posible conseguir un precalentamiento del gas antes de entrar en la cámara de combustión, que tiene como consecuencias un ahorro de energía química por combustión de un combustible, y por tanto, un aumento del rendimiento del ciclo. El potencial de aprovechamiento energético por esta vía aumenta con el recalentamiento y el enfriamiento intermedio, pues como se ha visto en el apartado anterior, el efecto del primero es un aumento de la temperatura del gas tras la expansión y el del segundo una disminución de la temperatura del gas tras la compresión. A pesar de esto, con el fin de no mezclar conceptos, en las figuras 4.13 y 4.14 se representa la regeneración sobre un ciclo Brayton simple.

Por otra parte la eficiencia de la regeneración se mide a través del rendimiento del regenerador, definido como el precalentamiento logrado con respecto al salto de temperatura desde salida de turbina a salida de compresor. Identificando con el subíndice *a* al punto de salida del regenerador tras la compresión:

$$\eta_R = \frac{(T_a - T_2)}{(T_4 - T_2)} \tag{4.18}$$

Y el rendimiento del ciclo pasa a ser:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_a} = 1 - \frac{T_4 - T_1 - \eta_R (T_4 - T_2)}{T_3 - T_2 - \eta_R (T_4 - T_2)} \tag{4.19}$$

En esta última expresión es apreciable el efecto beneficioso sobre el rendimiento del ciclo tanto del salto térmico entre salidas de turbina y compresor como del rendimiento del regenerador.

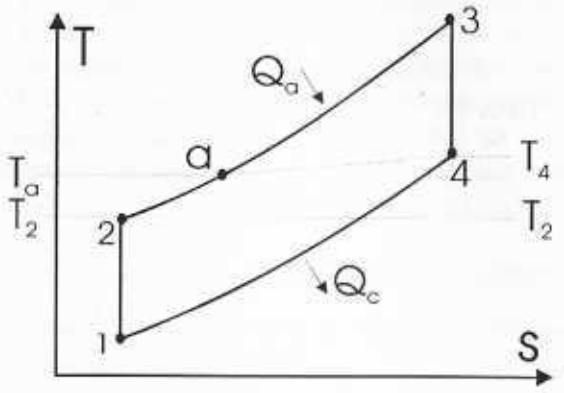


Figura 4.13. Ciclo Brayton simple con regeneración.

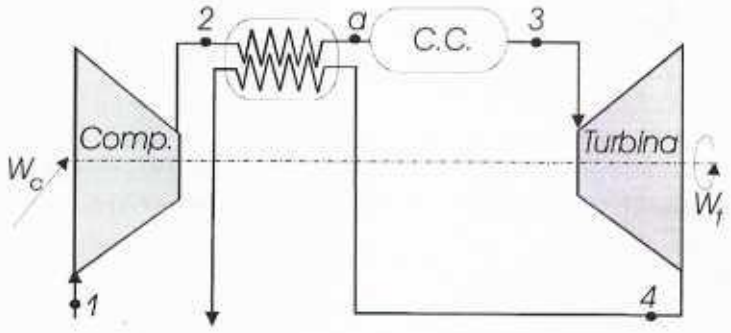


Figura 4.14. Instalación con ciclo Brayton con regeneración.

4.4 Ciclos directos para sistemas cerrados

Al contrario que en el caso de los ciclos para sistemas abiertos, en estos ciclos la presión suele variar de forma continua como consecuencia de los cambios de volumen a los que se somete el gas contenido en un espacio cerrado, y no circulante. Como parámetro característico del ciclo se utiliza la relación de compresión volumétrica, r_v, definida como el cociente entre los volúmenes extremos del ciclo. A menudo la variación de volumen se consigue a través de un pistón movido por un mecanismo manivela-biela. Dada la cinemática de este mecanismo, el pistón se detiene en los volúmenes extremos, por lo que al estado de máximo volumen se le denomina punto muerto inferior (PMI) y al de mínimo volumen, punto muerto superior (PMS).

4.4.1. Ciclo Otto o de combustión a volumen constante

Este ciclo se considera tradicionalmente como el modelo más simplificado del comportamiento termodinámico del gas contenido en el cilindro de un motor de

encendido provocado. Por esta razón, y por la coincidencia de nombres (a menudo se alude con el nombre de motor Otto al motor de encendido provocado) suelen asociarse los citados tipos de ciclo y de motor. Sin embargo, los ciclos reales de estos motores se parecen poco al ciclo Otto, por lo que éste debe interpretarse como una mera referencia teórica. El ciclo Otto se caracteriza por realizar el proceso de aportación de calor a lo largo de una isócora, situada precisamente en el punto de mínimo volumen (PMS). Al ser el sistema cerrado, se interpreta que dicha liberación de calor se debe a un proceso de combustión, si bien el ciclo teórico no suele contemplar la presencia de combustible, ni el cambio de composición resultante de la reacción química. Por compatibilidad con el mencionado mecanismo biela-manivela, el proceso de combustión a volumen constante debería ocurrir de forma instantánea. El ciclo se completa con una compresión adiabática previa a la combustión, una expansión igualmente adiabática posterior a la combustión, y una cesión de calor isócora en el instante de volumen máximo (PMI). Alternando con el ciclo de trabajo, los motores reales de 4 tiempos incluyen otro ciclo para la renovación del gas quemado en la combustión, mientras que los de 2 tiempos compaginan la parte del ciclo alrededor del PMI con la renovación del gas.

Teniendo en cuenta que la relación de compresión volumétrica es:

$$r_v = \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \tag{4.20}$$

y haciendo uso de la expresión que relaciona temperaturas y volúmenes unidos por una transformación adiabática:

$$T_3 = T_4\, r_v^{\gamma-1} \qquad \text{y} \qquad T_2 = T_1\, r_v^{\gamma-1} \tag{4.21}$$

se deduce que el rendimiento del ciclo Otto puede escribirse únicamente en función de la relación de compresión volumétrica y del exponente adiabático:

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_v(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{r_v^{\gamma-1}} \tag{4.22}$$

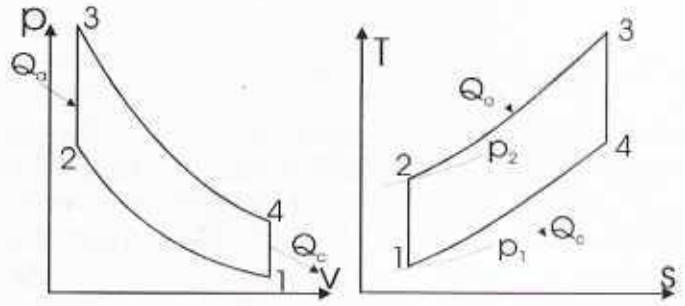


Figura 4.15. Ciclo Otto en los diagramas p-V y T-S.

4.4.2. Ciclo Diesel o de combustión a presión constante

Igual que en el caso anterior, este ciclo se interpreta tradicionalmente como el modelo de comportamiento termodinámico más simple de un motor de encendido por compresión o motor Diesel. Pero tampoco los ciclos reales de estos motores se parecen mucho al ciclo Diesel, y a medida que dichos motores van siendo más rápidos, cada vez

menos. Por tanto, también el ciclo Diesel debe interpretarse como una mera referencia teórica. El ciclo Diesel se caracteriza por realizar el proceso de aportación de calor a lo largo de una isóbara, que se extiende desde el PMS hasta mediado el proceso de expansión. Igual que el caso anterior, se interpreta que dicha liberación de calor se debe a un proceso de combustión, si bien el ciclo teórico no contempla la presencia de combustible ni el cambio de composición resultante de la combustión. También se completa el ciclo con una compresión previa a la combustión y una expansión posterior, ambas adiabáticas, y una cesión de calor isócora en el PMI. Nuevamente hay que tener en cuenta que este ciclo no simula el proceso completo sino que se alterna con otro ciclo para la renovación del gas quemado en el caso de los motores reales de 4 tiempos.

El rendimiento del ciclo Diesel ya no solo depende de la relación de compresión volumétrica (4.20) y del exponente adiabático, siendo necesario definir la relación de expansión a presión constante como:

$$\beta = \frac{V_3}{V_2} \tag{4.23}$$

El rendimiento, haciendo uso de la relación entre temperaturas y volúmenes o presiones en adiabática, isóbara e isócora, queda:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_a} = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1\left(\frac{T_4}{T_1} - 1\right)}{\gamma T_2\left(\frac{T_3}{T_2} - 1\right)} = 1 - \frac{\frac{p_4}{p_1} - 1}{\gamma r_v^{\gamma-1}\left(\frac{V_3}{V_2} - 1\right)} \tag{4.24}$$

Desarrollando el numerador:

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_4}{p_3}\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma} r_v^{\gamma} = \left(\frac{V_3}{V_2}\frac{V_2}{V_4}\right)^{\gamma} r_v^{\gamma} = \left(\frac{\beta}{r_v}\right)^{\gamma} r_v^{\gamma} = \beta^{\gamma} \tag{4.25}$$

quedando:

$$\eta = 1 - \frac{\beta^{\gamma} - 1}{\gamma r_v^{\gamma-1}(\beta - 1)} \tag{4.26}$$

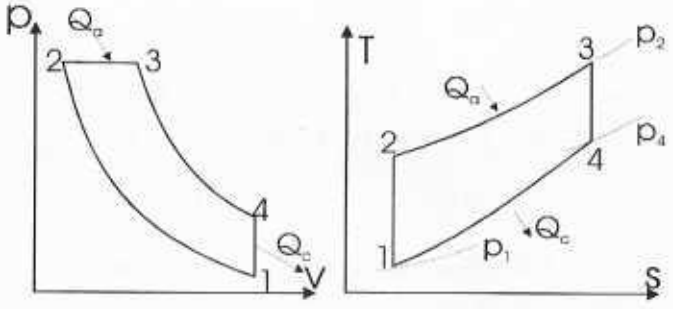


Figura 4.16. Ciclo Diesel en los diagramas p-V y T-S.

4.4.3. *Ciclo mixto o de presión limitada*

Un paso más en el proceso de aproximación a los ciclos reales de motores de combustión interna alternativos es el ciclo mixto o de presión limitada (también llamado ciclo Sabathé), donde el proceso de aportación de calor se divide en dos fases, una a volumen constante y otra a presión constante. Es por lo tanto un híbrido entre los ciclos Otto y Diesel. Las dos fases de aportación de calor esquematizan las dos etapas de un proceso de combustión, una rápida (instantánea) y otra lenta que podrían tener lugar en la cámara de combustión de un motor. La presencia de la segunda, en la que la presión permanece constante y es la máxima del ciclo, permite considerar dicha presión como parámetro limitante por resistencia mecánica en el prediseño de motores.

Para obtener la expresión del rendimiento es necesario definir dos parámetros que reflejan las porciones de aportación de calor a volumen constante y a presión constante. Si bien, al no estar definidas a partir de las mismas variables termodinámicas, no tienen por qué sumar la unidad, sí se cumple que cuando el uno aumenta el otro disminuye para una misma aportación de calor. El grado de combustión a presión constante:

$$\beta=\frac{V_{3A}}{V_2} \tag{4.27}$$

Y el grado de combustión a volumen constante

$$k=\frac{p_3}{p_2} \tag{4.28}$$

$$\eta=1-\frac{Q_c}{Q_a}=1-\frac{c_v(T_4-T_1)}{c_v(T_3-T_2)+c_p(T_{3A}-T_3)}=1-\frac{T_1\left(\frac{T_4}{T_1}-1\right)}{T_2\left(\frac{T_3}{T_2}-1\right)+\gamma T_3\left(\frac{T_{3A}}{T_3}-1\right)}=$$

$$=1-\frac{\frac{p_4}{p_1}-1}{r_v^{\gamma-1}\left[\left(\frac{p_3}{p_2}-1\right)+\gamma\frac{T_3}{T_2}\left(\frac{V_{3A}}{V_3}-1\right)\right]} \tag{4.29}$$

Desarrollando el numerador:

$$\frac{p_4}{p_1}=\frac{p_4}{p_3}\frac{p_3}{p_2}\frac{p_2}{p_1}=\left(\frac{V_{3A}}{V_4}\right)^{\gamma}kr_v^{\gamma}=\left(\frac{V_{3A}}{V_3}\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma}kr_v^{\gamma}=\left(\frac{\beta}{r_v}\right)^{\gamma}kr_v^{\gamma}=k\beta^{\gamma} \tag{4.30}$$

quedando:

$$\eta=1-\frac{k\beta^{\gamma}-1}{r_v^{\gamma-1}\left[k-1+\gamma k(\beta-1)\right]} \tag{4.31}$$

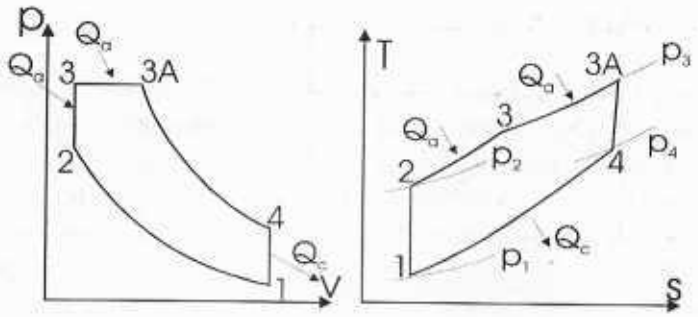


Figura 4.17. Ciclo mixto en los diagramas p-V y T-S.

4.4.4. Ciclo Stirling

El ciclo Stirling solo se distingue del ciclo Otto en el hecho de que las etapas de compresión y expansión se realizan de forma isoterma en vez de adiabática. Esto significa que en las cuatro transformaciones que componen el ciclo existe intercambio de calor. Otra consecuencia es que tanto el nivel térmico como la cantidad de calor intercambiado a volumen constante son idénticos en la aportación de calor en el PMS y en la cesión de calor en el PMI:

$$Q_{23} = c_v(T_3 - T_2) = c_v(T_4 - T_1) = Q_{41} = A \tag{4.32}$$

Por tanto, la recuperación del calor cedido en el PMI para alimentar la aportación de calor en el PMS no inclumple ni el primer ni el segundo principios de la Termodinámica, siendo tal recuperación la que se persigue en el diseño del motor Stirling.

El rendimiento del ciclo Stirling se expresa como:

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{|Q_{12}| + A}{|Q_{34}| + A} = 1 - \frac{RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} + A}{RT_3 \ln \frac{p_3}{p_4} + A} \tag{4.33}$$

Por ser las evoluciones en los puntos muertos isócoras y la compresión y la expansión isotermas:

$$\frac{p_3}{p_2} = \frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1} = \frac{p_4}{p_1} \rightarrow \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_4} \tag{4.34}$$

quedando el rendimiento del ciclo:

$$\eta = 1 - \frac{T_1 + A'}{T_3 + A'} \tag{4.35}$$

Puede observarse que si se lograra la recuperación del calor cedido en la isócora 4-1 para alimentar la isócora 2-3, el rendimiento sería el del ciclo de Carnot, que como se explicó en el tema 2, es el mayor de todos los posibles entre determinados focos de temperatura.

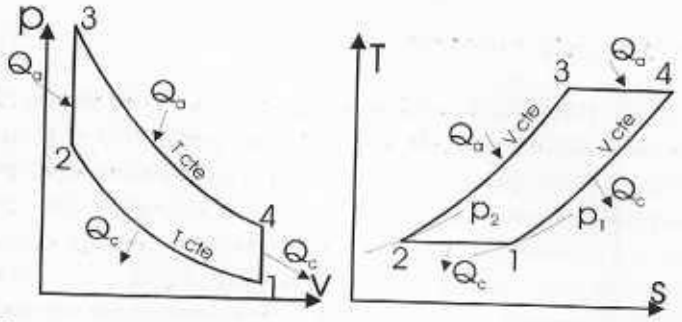


Figura 4.18. Ciclo Stirling en los diagramas p-V y T-S.

4.4.5. Ciclo Ericsson

El ciclo Ericsson es similar al ciclo Stirling pero antes y después de las etapas de compresión y expansión isotermas tienen lugar procesos de aportación y cesión de calor isóbaros en lugar de isócoros. También en este caso, en las cuatro transformaciones que componen el ciclo existe intercambio de calor. E igualmente, tanto el nivel térmico como la cantidad de calor intercambiado, esta vez a presión constante, son idénticos en estas etapas de aportación de calor y de cesión de calor:

$$|Q_{23}| = c_p(T_3 - T_2) = c_p(T_4 - T_1) = |Q_{41}| = B \tag{4.36}$$

Por tanto, también en este caso la recuperación del calor cedido a presión constante para alimentar la aportación de calor a presión constante no inclumple ni el primer ni el segundo principios de la Termodinámica, siendo tal recuperación la que se persigue precisamente por medio de la regeneración en el ciclo Brayton, ciclo que al someterse a infinitos procesos de recalentamiento y de enfriamiento intermedio tendería al ciclo Ericsson.

El rendimiento del ciclo Ericsson también se iguala al del ciclo de Carnot si se consigue la recuperación absoluta del calor cedido en la isóbara 4-1 para alimentar la isóbara 2-3. Esto demuestra el gran interés de la combinación de recalentamiento y regeneración en las turbinas de gas.

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{|Q_{12}| + B}{|Q_{34}| + B} = 1 - \frac{RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} + B}{RT_3 \ln \frac{p_3}{p_4} + B} = 1 - \frac{T_1 + B'}{T_3 + B'} \tag{4.37}$$

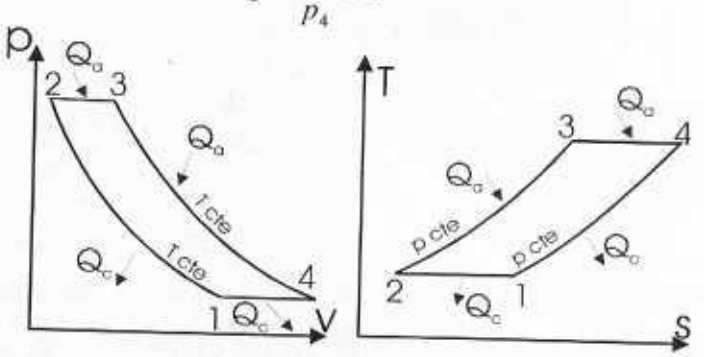


Figura 4.19. Ciclo Ericsson en los diagramas p-V y T-S.

4.4.6. *Presión media indicada*

Todos los ciclos descritos en el apartado 4.4. corresponden a sistemas cerrados y por eso su sistema de representación gráfica más habitual es el *p-V*. Algunos de ellos, sin embargo, como el Ericsson, son también útiles como referencia para sistemas abiertos, tal como se ha indicado. La presión media indicada es un parámetro de interés en ciclos para sistemas cerrados, ya que establece un promedio para las variaciones de presión a lo largo de un ciclo termodinámico, que solo en el caso de un sistema cerrado ocurren en un mismo espacio físico, como puede ser la cámara de combustión de un motor. El calificativo de indicada hace referencia al diagrama *p-V*, sobre el que se apoya la definición. Tal como se explicó en el tema 1, el trabajo realizado en el ciclo es igual al área encerrada en este diagrama.

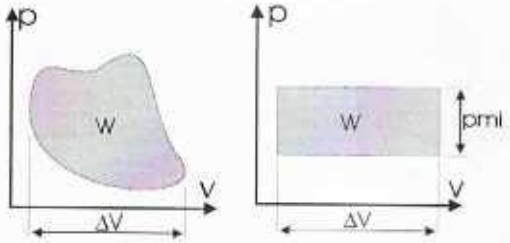


Figura 4.20. Definición de la presión media indicada.

La presión media indicada se define como el incremento de presión que sufriría el gas encerrado en un volumen variable, si dicha presión permaneciese constante entre volúmenes extremos y el trabajo realizado en el ciclo fuese el mismo que el realmente realizado. Se calcula como el cociente entre el trabajo realizado en el ciclo y la diferencia de volúmenes extremos:

$$pmi = \frac{W}{\Delta V} \tag{4.38}$$

Este parámetro describe, por medio de una presión, el nivel de solicitación (grado de carga en terminología de motores) al que se somete una determinada máquina térmica, ya que los volúmenes de trabajo son invariantes para una máquina, viniendo el trabajo o la potencia impuestos por la variación cíclica de presión a la que se la somete.

4.5 *Ciclos inversos*

Los ciclos termodinámicos inversos, al contrario que los directos, se recorren en sentido antihorario, y son de utilidad para describir la secuencia de procesos que ocurre en las máquinas frigoríficas. En estas máquinas la producción neta de calor y de trabajo es negativa, en coherencia con el resultado de integrar la curva cerrada de los diagramas *p-V* y *T-s* en sentido inverso. La mayoría de estos ciclos trabajan con fluidos condensables con el fin de aprovechar el hecho de que al comprimir un fluido aumenta su temperatura de saturación. De este modo, sometiendo al fluido a un doble cambio de fase se acentúa notablemente su efecto frigorífico.

Aunque no es objeto de esta asignatura explicar con detalle las tecnologías frigoríficas, debe señalarse que la eficacia en el funcionamiento de las máquinas frigoríficas se cuantifica por medio de la eficiencia o COP (coefficient of performance), que no tiene carácter de rendimiento al poder superar la unidad. En el numerador de la

eficiencia se sitúa la magnitud objetivo (calor absorbido del foco frío, en el caso de máquina refrigeradora o calor cedido al foco caliente, en el caso de bomba de calor) mientras que en el denominador aparece lo que cuesta obtener tal objetivo, que generalmente es el trabajo recibido por la máquina, el cual coincide con el calor neto del ciclo:

$$\text{Refrigeración: } \varepsilon_{ref} = \frac{|Q_a|}{|W|} = \frac{|Q_a|}{|Q_c| - |Q_a|} \tag{4.38}$$

$$\text{Bomba de calor: } \varepsilon_{b.c.} = \frac{|Q_c|}{|W|} = \frac{|Q_c|}{|Q_c| - |Q_a|} \tag{4.39}$$

Puede comprobarse fácilmente que la eficiencia de un ciclo inverso determinado funcionando como bomba de calor es siempre superior en una unidad a la eficiencia funcionando como máquina de refrigeración.

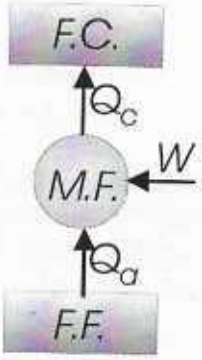


Figura 4.21. Esquema de una máquina frigorífica.

4.5.1. Ciclo de Carnot inverso

Es el más básico de todos los ciclos inversos y el de mayor eficiencia. Además, en este ciclo la eficiencia sólo depende de las temperaturas de cesión y absorción de calor. Esta propiedad permite comprobar que, al contrario que en los ciclos directos, cuanto mayor es la diferencia de temperatura entre focos, menor es la eficiencia.

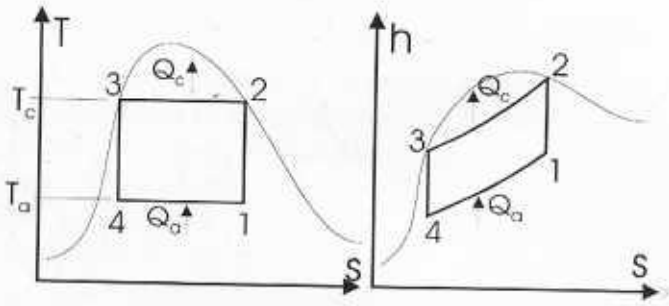


Figura 4.22. Ciclo de Carnot inverso en los diagramas T-s y h-s.

Suponiendo que la instalación frigorífica tiene como objetivo la refrigeración, la eficiencia de este ciclo es:

$$\varepsilon_{ref} = \frac{|Q_a|}{|Q_c| - |Q_a|} = \frac{T_a}{T_c - T_a} \tag{4.40}$$

La dificultad en llevar a la práctica este ciclo se basa principalmente en la elevada irreversibilidad que tendrían los procesos de expansión y de compresión con fluidos bifásicos, en los que, además, la alta concentración de líquido deterioraría las partes internas de las máquinas turbina y compresor. Por otra parte, el escaso trabajo que puede obtenerse en la expansión no suele justificar la inversión ni el mantenimiento de una turbina. Por último, es difícil detener el proceso de evaporación en el punto de diseño que evite la salida de vapor sobrecalentado del compresor. Por todas estas razones, el ciclo de compresión de vapor teórico tiene algunas diferencias respecto del inverso de Carnot.

4.5.2. *Ciclo de compresión de vapor teórico*

Las dos diferencias fundamentales del ciclo de compresión de vapor teórico respecto del ciclo de Carnot inverso son:

- El fluido entra en el compresor en condiciones de vapor saturado. Esto tiene como consecuencia un sobrecalentamiento del mismo, que conduce a la necesidad de enfriar dicho vapor desde la temperatura a la salida del compresor hasta la de condensación a la misma presión.
- A la salida del condensador (en condiciones de líquido saturado) el fluido se somete a una expansión isoentálpica en vez de isoentrópica, con el fin de simplificar la instalación. Esto se consigue por medio de una válvula de estrangulamiento.

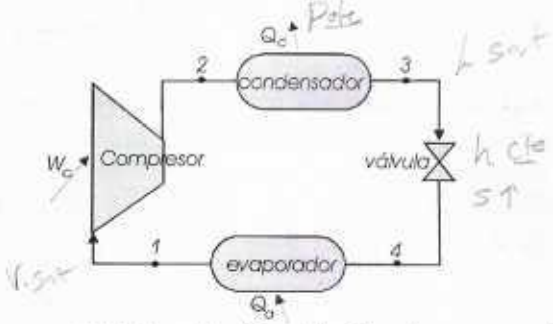


Figura 4.23. Esquema de la instalación del ciclo de compresión de vapor teórico

El esquema de la instalación que reproduce este ciclo es el de la figura 4.23 y en la 4.24 se representa el ciclo en los diagramas *T-s*, *h-s* y *p-h*, siendo este último, tal como se indicó en el apartado 4.1, el más habitualmente utilizado en ciclos frigoríficos. La condición de ciclo teórico se justifica por la no consideración de pérdidas de presión en los conductos, por el carácter isoentrópico de la compresión y por el carácter saturado del fluido tanto tras la condensación como tras la evaporación.

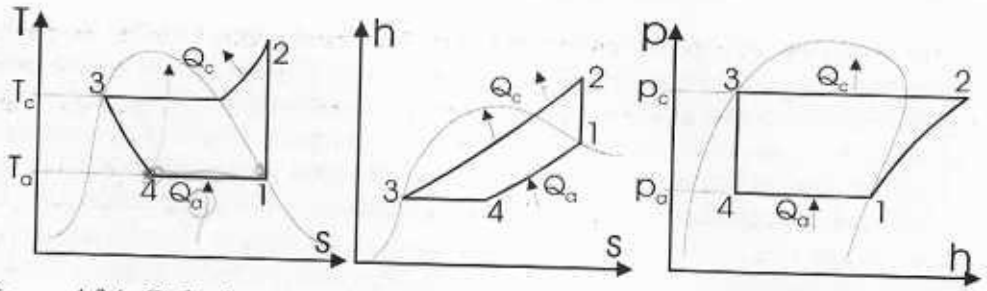


Figura 4.24. Ciclo de compresión de vapor teórico en los diagramas T-s, h-s y p-h.

Adoptando la numeración de la figura, la eficiencia de este ciclo se expresa por:

$$\varepsilon_{ref} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \tag{4.41}$$

4.5.3. *Ciclo de compresión de vapor real*

El ciclo de compresión real constituye una mayor aproximación a los ciclos recorridos por los fluidos refrigerantes de las máquinas frigoríficas reales. Respecto del ciclo de compresión teórico, el de compresión real puede distinguirse en los siguientes aspectos:

- Compresión no isoentrópica, caracterizada por un rendimiento isoentrópico inferior a la unidad:
- Sobrecalentamiento del vapor en la parte final del evaporador. Si éste existe, el vapor no entra en el compresor saturado sino sobrecalentado. Esto es, por una parte, beneficioso, pues asegura ausencia de líquido en el compresor, pero perjudicial por otra, pues eleva la temperatura máxima del ciclo que tiene lugar a la salida del compresor.
- Subenfriamiento del líquido en la parte final del condensador. En cierta medida es beneficioso pues disminuye el título a la entrada del evaporador
- Pérdidas de presión en los conductos. Esto hace que la presión más alta del ciclo tenga lugar a la salida del compresor, siendo algo menor a la salida del condensador, y que a la salida de la válvula sea algo mayor que tras el evaporador. Se cuantifican a través del coeficiente de pérdidas de presión, que representa el porcentaje de presión perdida en un tramo determinado.
- Pérdidas de calor en los conductos que conectan el condensador y el evaporador con el compresor y la válvula, por intercambio con el ambiente. Como estas pérdidas generalmente no contribuyen al enfriamiento o calentamiento del espacio objeto de acondicionamiento, tales intercambios habría que considerarlos como no útiles y por tanto no deben incluirse en el numerador de la eficiencia.
- Deslizamiento térmico durante la condensación y la evaporación, provocado por la variación de la temperatura de saturación (y por tanto de la presión) cuando el refrigerante es una mezcla no azeótropa. En este caso los componentes más volátiles de la mezcla condensan a menor temperatura y con un cierto retraso con respecto a los menos volátiles, provocando una ligera caída de la temperatura y presión. Esta misma secuenciación provoca durante la evaporación un ligero incremento de la temperatura y presión de evaporación.

Además, hay que tener en cuenta que las instalaciones reales necesitan un gradiente térmico para la transmisión de calor. Esto significa que la temperatura del foco frío (recinto a enfriar en caso de refrigeración) debe estar algo por encima de la temperatura del refrigerante en el evaporador, y que la del foco caliente (recinto a calentar en el caso de bomba de calor) debe ser algo inferior a la del refrigerante en el condensador. En consecuencia, la elevación o descenso de temperatura que ocurren cuando hay sobrecalentamiento o subenfriamiento tienden a reducir el gradiente térmico y por tanto la capacidad de absorción o cesión de calor para una superficie de transmisión determinada. Ambos fenómenos quedan técnicamente limitados por la igualación de las temperaturas del refrigerante a las de los focos frío o caliente. La misma expresión 4.41 sería utilizable para el cálculo de la eficiencia en este caso, con la numeración de la figura 4.25.

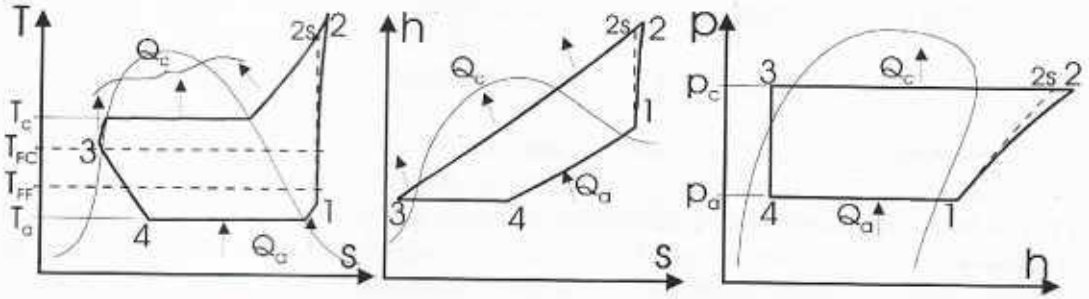


Figura 4.25. Ciclo de compresión de vapor real en los diagramas T-s, h-s y p-h.

4.5.4. Ciclo de compresión de vapor múltiple

Cuando la compresión del vapor refrigerante conduce a una temperatura a la salida del compresor excesiva, es aconsejable dividir dicha compresión en varias etapas, intercalando procesos de enfriamiento intermedios. Dicho enfriamiento puede provocarse mediante intercambio con un agente refrigerante externo, o bien con una porción del propio refrigerante, ya sea éste en fase líquida (directamente de la salida del condensador) o como vapor saturado procedente de un separador de vapor. El ciclo resultante en el caso más sencillo (refrigerante externo) se muestra en la figura 4.26. Como el calor cedido en dicho intercambio no suele ser útil no se refleja directamente en la expresión de la eficiencia, que en caso de que el objetivo de la instalación sea la refrigeración queda:

$$\varepsilon_{ref} = \frac{h_1 - h_6}{(h_2 - h_1) + (h_4 - h_3)} \qquad (4.42)$$

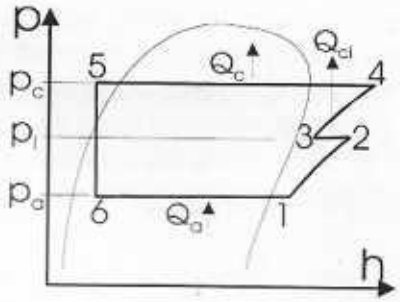


Figura 4.26. Ciclo de compresión de vapor doble (diagrama p-h).

4.5.5. *Ciclo inverso de aire estándar*

Aunque los ciclos inversos revisados hasta ahora trabajan con fluidos condensables, éste no es un requisito imprescindible. Con peor eficiencia que los ciclos con fluidos condensables, el ciclo inverso de aire estándar es análogo al ciclo Brayton aunque recorrido en sentido inverso.

La aplicación práctica de este ciclo resulta conveniente en ocasiones de difícil disponibilidad de fluidos refrigerantes adecuados, como por ejemplo en sistemas de refrigeración y acondicionamiento de cabinas de avión. En estos sistemas el fluido refrigerante es el aire comprimido extraído del compresor del motor del avión, y el aire atmosférico actúa como agente refrigerador externo. Al igual que en el caso de las turbinas de gas, el fluido de trabajo se renueva de forma continua, siendo en este caso su destino final el acondicionamiento de la cabina.

4.5.6. *Otros ciclos de sistemas de refrigeración y licuefacción*

Otros sistemas de refrigeración como los de absorción o eyección trabajan con ciclos inversos similares al de compresión de vapor, pero sustituyen alguno de sus procesos por otros con efectos parecidos. El ciclo de absorción sustituye la compresión mecánica por una absorción del vapor en líquido (proceso exotérmico) para posteriormente comprimir éste por medio de una bomba, y volver a extraer el vapor de la solución en un generador de vapor o deabsorbedor (proceso endotérmico). El ciclo por eyección de vapor sustituye también la compresión mecánica por una compresión cinética en un difusor, si bien para que ésta ocurra hay que acelerar en una tobera un flujo parcial de valor, que previamente hay que producir en un generador. A la hora de definir la eficiencia de estos ciclos, tanto en el caso del sistema de absorción como en el de eyección, es necesario contabilizar como consumo energético, aparte del trabajo de bombeo, el calor suministrado al generador de vapor.

Por último, otros ciclos inversos materializan su potencial refrigerador en la producción de líquidos a baja temperatura en vez de en el enfriamiento de un recinto. Este es el caso del ciclo Linde, muy parecido al de compresión de vapor, pero donde se sustituye el proceso de evaporación por un proceso de separación de líquido y de vapor saturados, compensándose la pérdida del líquido en el ciclo con la restitución de un flujo parcial de vapor en condiciones ambientales. También es el caso del ciclo Claude, similar al Linde pero donde una parte del vapor que es enfriado se aprovecha para mover un motor de expansión alternativo o una turbina, reduciendo por tanto el consumo neto.

La aplicación de estos dos últimos ciclos para producir líquidos a muy baja temperatura, así como la utilización de ciclos de compresión de vapor en cascada, encadenando plantas con diferentes refrigerantes, entran dentro de la criogenia. Esta es la ciencia que estudia los sistemas de refrigeración o de producción de líquidos, cuando las temperaturas alcanzan el intervalo criogénico, normalmente identificado como el de temperaturas inferiores a la de condensación del metano a presión atmosférica (110 K).

Bibliografía

- Haywood, R.F. Ciclos termodinámicos de potencia y refrigeración. Ed. Limusa. 1999.

- Çengel, Y.A.; Boles, M.A. Termodinámica. McGraw-Hill. México, 1995
- Kreith, F. The CRC handbook of thermal engineering. Ed. CRC Press y Springer. 2000.
- Gómez, J.L.; Monleón, M.; Gallego, G. Térmodinámica técnica. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2002.

Cuestiones

Indicar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

1. Para lograr la misma presión máxima un ciclo Otto requiere mayor relación de compresión que uno Diesel (misma presión inicial, mismo calor absorbido)
2. Para la misma relación de compresión y calor absorbido, un ciclo Stirling tiene mejor rendimiento que un ciclo Otto.
3. A igual relación de compresión, un ciclo Diesel tiene mejor rendimiento que un ciclo Otto.
4. En un ciclo Otto, al aumentar la relación de compresión manteniendo el volumen en el PMI, aumenta la presión media indicada.
5. Al aumentar el calor absorbido disminuye el rendimiento de un ciclo Diesel
6. En un ciclo Diesel teórico, para una relación de compresión dada, al aumentar la relación de expansión en combustión aumenta el rendimiento
7. En un ciclo mixto al aumentar el grado de combustión a volumen constante (para una relación de compresión y calor absorbidos dados) aumenta el rendimiento.
8. En un ciclo mixto al aumentar el grado de combustión a presión constante (para una relación de compresión y calor absorbidos dados) aumenta el rendimiento.
9. A igualdad de relación de compresión y de presión máxima el ciclo mixto permite alcanzar valores más altos de presión media indicada que el ciclo Otto.
10. La presión media indicada por el máximo incremento de volumen es igual al trabajo en un ciclo cerrado.
11. Al aumentar la presión máxima en un ciclo mixto (sin variar ni la relación de compresión ni el calor aportado) su rendimiento aumenta.
12. Aumentar la presión media indicada en un ciclo termodinámico directo sin variar los volúmenes de trabajo significa aumentar el trabajo realizado.
13. El ciclo Stirling tiene mayor rendimiento que el Ericsson, si el proceso de compresión isoterma y la temperatura máxima son idénticos en ambos ciclos.
14. En un ciclo Stirling el calor absorbido a volumen constante es igual al cedido a volumen constante.
15. En un ciclo Stirling el calor absorbido durante la expansión es igual al cedido durante la compresión
16. En un ciclo Ericsson el calor absorbido a presión constante es igual al cedido a presión constante.
17. En un ciclo Brayton la compresión escalonada aumenta el rendimiento del ciclo.
18. En un ciclo Brayton el trabajo realizado por la turbina es igual al requerido para mover el compresor.
19. La regeneración en un ciclo Brayton mejora el rendimiento isoentrópico de la turbina
20. La regeneración en un ciclo Brayton requiere que el gas salga de la turbina más caliente que del compresor.
21. En un ciclo Brayton la presión máxima se alcanza siempre a la salida del compresor.
22. En un ciclo Brayton el recalentamiento aumenta el rendimiento del ciclo.

23. El recalentamiento aumenta el rendimiento de un ciclo Rankine pero disminuye el de un ciclo Brayton.
24. En un ciclo de Rankine directo con recalentamiento el punto de máxima temperatura se alcanza a la entrada de la turbina.
25. Fijadas presión a la salida de la bomba y la temperatura máxima, el rendimiento de un ciclo Rankine aumenta al disminuir la temperatura de condensación.
26. El recalentamiento en una turbina de vapor aumenta el título a la salida de la turbina
27. En una instalación con turbina de vapor la regeneración mejora tanto el rendimiento del ciclo como el isoentrópico de la turbina.
28. La regeneración en un ciclo Rankine mejora el rendimiento isoentrópico de la turbina
29. El rendimiento de un ciclo Rankine aumenta al aumentar su relación de compresión.
30. En un ciclo Rankine la regeneración aumenta el título a la salida de la turbina
31. A igualdad de temperatura máxima del ciclo el recalentamiento intermedio mejora el rendimiento de un ciclo Rankine.
32. La compresión múltiple en un ciclo de refrigeración se hace conveniente cuando la diferencia entre las temperaturas de evaporación y de condensación es muy grande.
33. La potencia frigorífica de un ciclo de refrigeración es el trabajo realizado por el compresor por unidad de tiempo.
34. En una bomba de calor la temperatura del recinto a calentar debe ser inferior a la temperatura de condensación del fluido de trabajo.
35. Para enfriar un recinto por compresión mecánica la temperatura del condensador debe ser inferior a la del recinto.
36. En una máquina frigorífica la temperatura del ambiente del que se extrae calor debe ser superior a la temperatura de evaporación del fluido de trabajo.
37. Sobrecalentar el vapor a la entrada del compresor en una máquina frigorífica aumenta la relación de compresión y por lo tanto la eficiencia del ciclo.
38. El sobrecalentamiento del vapor a la entrada del compresor en un ciclo de refrigeración por compresión permite aumentar la relación de compresión para una temperatura máxima del ciclo.
39. A igualdad de temperaturas de los focos la eficiencia de una máquina de refrigeración es superior a la de una bomba de calor.
40. El efecto frigorífico de una máquina frigorífica se basa en que al comprimir el fluido aumenta su temperatura de saturación.
41. En una máquina frigorífica la compresión de vapor recalentado se utiliza para asegurar la ausencia de líquido en el compresor
42. En las máquinas frigoríficas la válvula de laminación situada tras el condensador provoca una caída de presión isoentálpica.
43. La absorción de un vapor refrigerante en un ciclo de refrigeración es un proceso exotérmico.
44. La eficiencia de un refrigerador de absorción es el cociente entre el calor absorbido en el evaporador y el trabajo realizado por la bomba.
45. Prolongar la etapa de absorción de calor para sobrecalentar el vapor en un ciclo de Rankine aumenta el rendimiento isoentrópico de la turbina al ser el vapor más seco.
46. La compresión escalonada en un ciclo Brayton incrementa las posibilidades de mejora del rendimiento a través de la regeneración.
47. En un ciclo de Rankine con regeneración, la reducción de trabajo de expansión realizado por la turbina debida a las sucesivas extracciones provoca una reducción del rendimiento del ciclo.

TEMA 5. FLUJO EN CONDUCTOS

5.1 Introducción

Este tema es una aplicación del primer principio para sistemas abiertos, desarrollado en el Tema 2, y por tanto requiere tener presentes los conceptos, ecuaciones y nomenclatura allí presentados. Las hipótesis que se plantean a continuación indican que las ecuaciones que se van a obtener constituyen un caso particular del primer principio para sistemas con flujo, en el que un gas compresible circula por un conducto, de geometría variable, con el objeto de transformar energía cinética en energía de fluido o al revés. No es, por tanto, objeto de este tema el estudio de las transformaciones termomecánicas. Aun así, este tipo de procesos tiene gran interés en distintas ramas de la ingeniería como por ejemplo, en túneles aerodinámicos, difusores, tomas dinámicas, motores cohete, turbomáquinas, motores alternativos, etc.

5.2 Hipótesis adoptadas

El proceso que pretende estudiarse es un proceso de circulación del flujo a lo largo de un sistema abierto. Para ello se asumirán las siguientes hipótesis:

- Régimen permanente. Esto permite el estudio de la mayoría de los procesos de circulación que tienen lugar en la práctica, en los que las variables del fluido, tanto termodinámicas como cinéticas, no dependen del tiempo, sino únicamente de la coordenada espacial. Aun así, las principales conclusiones obtenidas son fácilmente extrapolables a otros procesos no estacionarios, como los que tienen lugar en procesos de circulación pulsante.

- Flujo unidimensional. Se mantienen las condiciones del flujo a través de una sección transversal al movimiento. Esto permite caracterizar el flujo por medio de variables dependientes únicamente de la coordenada espacial definida a lo largo del eje del conducto.

- Proceso adiabático. No hay intercambio de calor con el medio exterior. Esta hipótesis se justifica por el escaso tiempo de residencia del flujo en el interior del conducto, lo que dificulta la transmisión de calor a las paredes del mismo.

- Trabajo técnico nulo. No es realmente una hipótesis sino una condición que restringe el estudio a los conductos sin intercambio termomecánico, es decir, excluye a turbinas y compresores.

- Diferencias de cotas despreciables. Permite despreciar el término de energía potencial asociado al gasto circulante. Esta hipótesis es totalmente aceptable en el rango de tamaños habituales.

- Comportamiento de gas perfecto. Se asume por tanto que el gas responde a la ecuación de estado del gas ideal y además tiene calores específicos constantes. Una mayor aproximación al comportamiento real del gas a través de ecuaciones de estado más complejas, de la consideración del coeficiente de compresibilidad, o de la dependencia del exponente adiabático con la temperatura, complicaría algo las ecuaciones pero sería fácilmente abordable.

5.3 Ecuaciones para definir la variación de sección de un conducto

Las siguientes ecuaciones pueden plantearse para caracterizar el proceso. La mayor parte de ellas se escribirán de forma diferencial:

- Ecuación de continuidad (conservación de la masa):

$$\frac{Ac}{v}=\text{cte} \qquad \text{o bien, en función de la densidad:} \qquad A\,c\rho=\text{cte} \tag{5.1}$$

que escrita en forma diferencial:

$$\frac{\mathrm{d}A}{A}+\frac{\mathrm{d}c}{c}+\frac{\mathrm{d}\rho}{\rho}=0 \tag{5.2}$$

- Primer principio de la termodinámica (conservación de la energía). Con las hipótesis anteriores queda, de acuerdo con (2.22):

$$h+\frac{1}{2}c^2=\text{cte} \tag{5.3}$$

que escrita en forma diferencial:

$$\mathrm{d}h+c\,\mathrm{d}c=0 \tag{5.4}$$

- Definición de la entalpía. De acuerdo con (2.2):

$$\mathrm{d}h=\mathrm{d}q+v\mathrm{d}p \tag{5.5}$$

Teniendo en cuenta que el proceso es adiabático y escribiendo la ecuación en función de la densidad:

$$\mathrm{d}h=\frac{\mathrm{d}p}{\rho} \tag{5.6}$$

- Proceso adiabático. Aplicando la ecuación de las politrópicas (1.31) al caso de una transformación adiabática:

$$pv^{\gamma}=\text{cte} \qquad \text{o bien, en función de la densidad:} \qquad p\rho^{-\gamma}=\text{cte} \tag{5.7}$$

y en forma diferencial:

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}-\gamma\frac{\mathrm{d}\rho}{\rho}=0 \tag{5.8}$$

- Ecuación de estado del gas ideal:

$$p=\rho RT \tag{5.9}$$

- Velocidad del sonido:

$$a = \sqrt{\gamma RT} \tag{5.10}$$

- Definición del número de Mach:

$$M = \frac{c}{a} \tag{5.11}$$

Estas siete ecuaciones, (5.2), (5.4), (5.6), (5.8), (5.9), (5.10) y (5.11), pueden combinarse para finalmente llegar a otra ecuación que define la variación de sección necesaria en un conducto para provocar determinados cambios de velocidad y de sección a lo largo de él. Las tres últimas ecuaciones pueden combinarse para expresar la velocidad del flujo como:

$$c = M\sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} \tag{5.12}$$

Por otra parte, combinando las ecuaciones (5.4) y (5.6) se obtiene:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\rho} + c\,\mathrm{d}c = 0 \qquad \text{o bien, dividiendo por } c^2\text{:} \qquad \frac{\mathrm{d}p}{c^2\rho} + \frac{\mathrm{d}c}{c} = 0 \tag{5.13}$$

ecuación a la que podría haberse llegado directamente a partir de diferenciar la definición del trabajo técnico (2.18) e igualar éste a cero.

Despejando de (5.2) y sustituyendo en dicha ecuación las variaciones de velocidad del flujo y de densidad por las obtenidas en (5.13) y en (5.8) respectivamente, con el fin de dejar la variación de sección en función de la de presión:

$$\frac{\mathrm{d}A}{A} = -\frac{\mathrm{d}c}{c} - \frac{\mathrm{d}\rho}{\rho} = \frac{\mathrm{d}p}{c^2\rho} - \frac{\mathrm{d}p}{\gamma p} = \frac{\mathrm{d}p}{\gamma p}\left(\frac{\gamma p}{c^2\rho} - 1\right) \tag{5.14}$$

Por último, haciendo uso de la expresión de la velocidad del flujo en función del número de Mach (5.12):

$$\frac{\mathrm{d}A}{A} = \frac{\mathrm{d}p}{\gamma p}\left(\frac{1}{M^2} - 1\right) \tag{5.15}$$

5.4 Aplicación a toberas y difusores

Una tobera es un conducto en el que se transforma entalpía (energía de fluido, que se manifiesta en forma de presión y temperatura) en energía cinética. Un difusor, por el contrario, es un conducto en el que parte de la energía cinética del flujo se transforma en entalpía. Así pues, en una tobera tiene lugar una expansión, mientras que en un difusor ocurre una compresión. La figura 5.1. muestra la representación gráfica de estos procesos en el diagrama *h-s*.

Analizando los signos de las diferenciales de la ecuación (5.15) para los diferentes tipos de conductos, puede deducirse la geometría que deben tener éstos para lograr una expansión (tobera) o una compresión (difusor) en cada rango de velocidad del flujo:

- Toberas: Se produce una expansión: $dp<0$
  - Flujo subsónico ($M<1$) → $dA<0$ (convergente)
  - Flujo sónico ($M=1$) → $dA=0$ (garganta)
  - Flujo supersónico ($M>1$) → $dA>0$ (divergente)
- Difusores: Se produce una compresión: $dp>0$
  - Flujo subsónico ($M<1$) → $dA>0$ (divergente)
  - Flujo sónico ($M=1$) → $dA=0$ (garganta)
  - Flujo supersónico ($M>1$) → $dA<0$ (convergente)

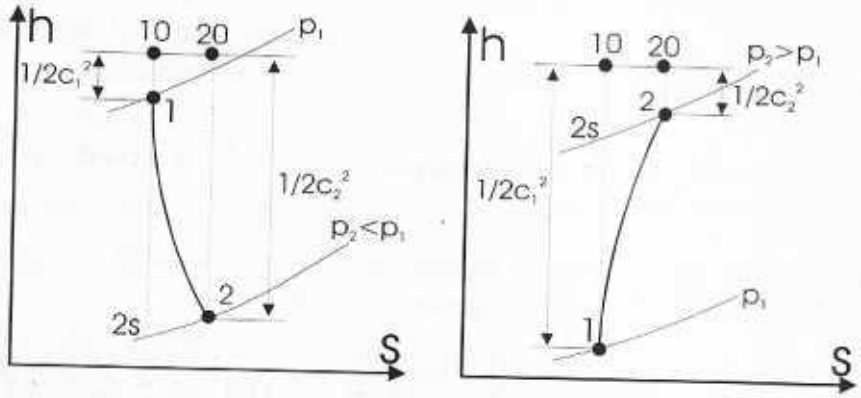


Figura 5.1. Procesos de expansión en tobera y compresión en difusor

Del primer principio puede concluirse que cualquiera que sea la velocidad del flujo una disminución de la presión conduce a una aceleración del flujo y un aumento de la presión a una deceleración del flujo. Sin embargo, la geometría del conducto que consigue dichas transformaciones depende de la velocidad del flujo, siendo la velocidad del sonido la que establece un cambio en la derivada de la sección. En el caso de una expansión, al acelerar el flujo por encima de dicha velocidad (velocidad supersónica) el volumen específico del gas crece más rápidamente de lo que lo hace la propia velocidad, por lo que para que se cumpla la ecuación de continuidad se hace necesario un crecimiento de la sección. Análogamente sucede en el caso de la compresión desde velocidad supersónica, situación en la que el volumen específico decrece más rápidamente que la velocidad del flujo, lo que obliga, para mantener el gasto másico constante, a una disminución de la sección del conducto. Como consecuencia de lo anterior, para producir expansiones o compresiones elevadas se deben utilizar siempre conductos convergentes-divergentes.

5.5 Condiciones críticas del flujo

A las condiciones de presión, temperatura y volumen específico (o densidad) en las que se alcanza la velocidad local del sonido, tanto en una expansión como en una compresión, se les denomina condiciones críticas. Por otra parte, una expansión o una compresión en las que se atraviesan las condiciones críticas (la velocidad supera la del sonido o deja de ser supersónica para ser subsónica) se denomina supercrítica, y al

cociente entre sus presiones extremas, salto supercrítico. En caso contrario se denominan subcríticos.

Llamando T_{00} (temperatura de remanso, o de parada) a una temperatura ficticia que se alcanzara si toda la energía cinética del flujo se convirtiera en entalpía, es decir si el flujo se detuviera por completo, es posible (aprovechando la hipótesis de gas perfecto) escribir el primer principio de la termodinámica (5.3) en función de las temperaturas:

$$T+\frac{c^2}{2c_p}=T_{00} \tag{5.16}$$

Sustituyendo la velocidad del flujo por su expresión en función del número de Mach y de la temperatura, a partir de (5.10) y (5.11), y sacando factor común:

$$T\left(1+\frac{\gamma RM^2}{2c_p}\right)=T_{00} \tag{5.17}$$

Por último, aplicando la relación de Mayer (1.25) y operando, se llega a la siguiente expresión del primer principio:

$$T\left(1+\frac{\gamma-1}{2}M^2\right)=T_{00} \tag{5.18}$$

En el instante en que la velocidad del flujo coincide con la del sonido (M=1), la temperatura del flujo es la temperatura crítica. Despejando de (5.18):

$$T_c=\frac{2}{\gamma+1}T_{00} \tag{5.19}$$

Esta temperatura se considera un invariante, lo que significa que su valor no depende de las características del proceso, sino únicamente de las condiciones de remanso. En efecto, su expresión se ha deducido sin ninguna restricción sobre el hecho de que el proceso fuera más o menos reversible. La presencia del exponente adiabático no indica que el proceso sea necesariamente reversible, puesto que dicho exponente aparece como una propiedad del fluido (cociente de los calores específicos que caracterizan el comportamiento termodinámico de la sustancia). Sin embargo, si ahora se determina el valor de la presión crítica o del volumen específico crítico (condiciones a las que el flujo alcanza la velocidad del sonido), sí aparece el exponente politrópico n, en general inferior al adiabático, que describe el grado de irreversibilidad del proceso:

$$p_c=\left(\frac{T_c}{T_{00}}\right)^{\frac{n}{n-1}}p_{00}=\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{n}{n-1}}p_{00} \tag{5.20}$$

$$v_c=\left(\frac{T_c}{T_{00}}\right)^{\frac{1}{1-n}}v_{00}=\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{1}{1-n}}v_{00} \tag{5.21}$$

Puede observarse que, a diferencia de la temperatura crítica, la presión y el volumen específico críticos no son invariantes, en el sentido de que dependen de las características del proceso, además por supuesto de las condiciones de remanso. Unicamente en el caso de que el proceso fuese reversible además de adiabático (y por tanto isoentrópico), los anteriores exponentes politrópicos coincidirían con el exponente adiabático. En cualquier caso, es necesario tener en cuenta que en el interior del paréntesis γ es una propiedad del fluido (independiente del tipo de proceso) mientras que en el exponente γ describe la "calidad" del proceso de expansión o compresión. Un insuficiente acabado superficial del conducto, una geometría del contorno inadecuada o un uso fuera del rango de diseño de una tobera o de un difusor pueden conducir a despegues de la vena fluida y pérdidas por rozamiento que se traduzcan en procesos no isoentrópicos, en los cuales la temperatura crítica no se distinguiría de la correspondiente al caso isoentrópico, pero sí la presión y el volumen específico críticos.

Este fenómeno se ilustra con claridad en la figura 5.2, en la que se representan diversos procesos de expansión entre una presión de remanso p_{00} y una presión de descarga p_s, y en los que la presión crítica resulta menor cuanto más irreversible es el proceso. Puede llegar a ocurrir que, por culpa de las irreversibilidades, la presión crítica descienda por debajo de la presión de descarga, con lo que el proceso de expansión pasaría de ser supercrítico a ser subcrítico.

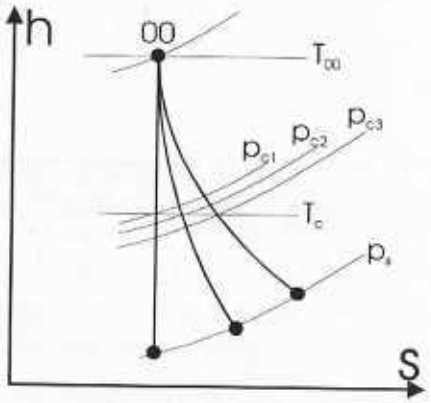


Figura 5.2. Parámetros críticos en diversos procesos de expansión con diferentes grados de irreversibilidad.

La condición para que un proceso de expansión o de compresión sea supercrítico es que el salto de presiones entre las que tiene lugar sea supercrítico, es decir superior al salto crítico:

$$\frac{p_{00}}{p_s} > \frac{p_{00}}{p_c} = \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{n}{n-1}} \tag{5.22}$$

En el caso de un proceso adiabático con aire este cociente toma un valor de 1.89, y si el fluido circulante es vapor de agua, oscila alrededor de 1.83, valor que se obtiene tomando un exponente adiabático medio de 1.3, si bien dicho valor es bastante variable en función de la zona del diagrama *h-s* donde se desarrolle el proceso. Dichos valores permiten calcular, a partir de la presión de descarga, que habitualmente es la atmosférica, la presión mínima de suministro del gas para que se alcancen las condiciones críticas en el conducto.

Posteriormente se verá que en el caso de utilizarse toberas convergentes-divergentes pueden alcanzarse velocidades supersónicas incluso con saltos subcríticos.

5.6 Diseño de toberas y difusores

Si se plantea el primer principio (5.3) entre las condiciones de parada y las de una sección genérica del conducto en la que el flujo circula a velocidad c y está en condiciones p, v, T:

$$c = \sqrt{2c_p\left(T_{00} - T\right)} \tag{5.23}$$

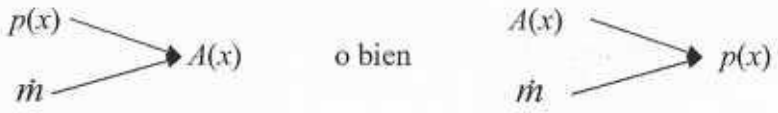
Aplicando la ecuación de estado del gas ideal, y la ecuación de la adiabáticas:

$$c = \sqrt{2\frac{c_p}{R}p_{00}v_{00}\left(1-\frac{pv}{p_{00}v_{00}}\right)} = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1}p_{00}v_{00}\left(1-\left(\frac{p}{p_{00}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)} \tag{5.24}$$

Y por tanto el gasto másico que atraviesa la sección A:

$$\dot{m} = \frac{Ac}{v} = \frac{A}{v_{00}}\left(\frac{p}{p_{00}}\right)^{\frac{1}{\gamma}} c = A\sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1}\frac{p_{00}^{\ 2}}{RT_{00}}\left(\left(\frac{p}{p_{00}}\right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{p}{p_{00}}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}}\right)} = A\,\varphi\left(\frac{p}{p_{00}}\right) \tag{5.25}$$

Esta expresión establece la relación que debe existir entre la sección y la presión del flujo en cada punto del conducto, para lograr un determinado gasto másico a lo largo de todo él. Por tanto, la ecuación (5.25) puede utilizarse como herramienta de diseño de toberas o difusores en el caso de imponer una evolución de presión determinada (aparte del gasto circulante) o como medio de calcular la presión intermedia de un conducto ya construido.



Puede comprobarse, por ejemplo, que la sección inicial de una tobera que descargase un depósito desde condiciones de reposo, o la sección final de un difusor que convirtiese toda la energía cinética en entalpía, debería ser infinita, ya que en estas condiciones $p=p_{00}$ y por tanto el parámetro φ se anularía. En la práctica esto nunca llega a ocurrir pues para que el flujo llegue a circular debe tener siempre una cierta velocidad.

5.7 Efecto de las irreversibilidades del flujo sobre toberas y difusores

En el caso general de que el flujo no sea isoentrópico por culpa de las irreversibilidades la función definida en (5.25) debe escribirse con el exponente politrópico:

$$\varphi\left(\frac{p}{p_{00}}\right)=\sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1}\frac{p_{00}^{\ 2}}{RT_{00}}\left(\left(\frac{p}{p_{00}}\right)^{\frac{2}{n}}-\left(\frac{p}{p_{00}}\right)^{\frac{n+1}{n}}\right)} \tag{5.26}$$

o bien: $\varphi(\alpha)=\sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1}\frac{p_{00}^{\ 2}}{RT_{00}}\left(\alpha^{\frac{2}{n}}-\alpha^{\frac{n+1}{n}}\right)}$ siendo $\alpha=\frac{p}{p_{00}}$ (5.27)

Esta función, en el caso del flujo no isoentrópico (línea de trazos en la figura 5.3), deja de tener su máximo en el salto crítico, como ocurría en el caso isoentrópico (línea continua), pasando dicho máximo a alcanzarse para valores del salto ligeramente superiores al crítico, que por otra parte es inferior al correspondiente al salto isoentrópico, tal como se comprobó en (5.20):

$$\frac{\partial\varphi(\alpha)}{\partial\alpha}=0\rightarrow\frac{2}{n}\alpha^{\frac{2-n}{n}}-\frac{n+1}{n}\alpha^{\frac{1}{n}}=0\rightarrow\alpha^{\frac{1-n}{n}}=\frac{n+1}{2}\rightarrow\alpha(\varphi_{max})=\left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{n}{n-1}} \tag{5.28}$$

$$\text{Si } n<\gamma:\quad \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{n}{n-1}}<\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}<\left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{n}{n-1}} \tag{5.29}$$

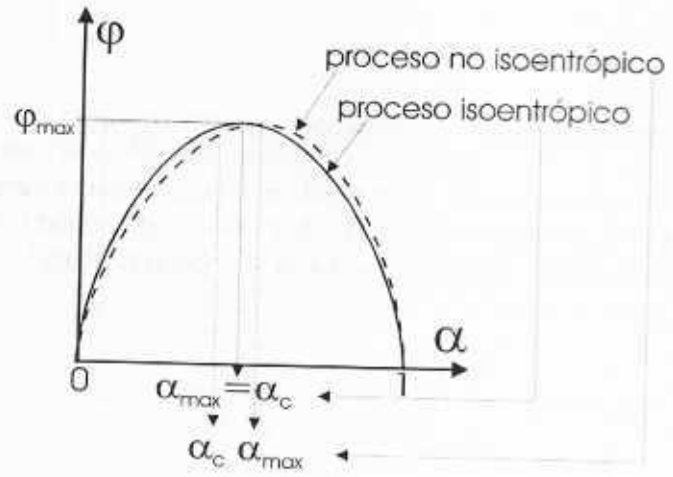


Figura 5.3. Efecto de las irreversibilidades del flujo sobre la función φ.

Esto conduce, para mantener la condición de gasto constante (continuidad), a que la sección mínima del conducto sea algo inferior a aquélla en la que se alcanzan las condiciones críticas. En concreto, si el conducto es una tobera (proceso de derecha a izquierda en el gráfico de la figura 5.3) la no isoentropía del flujo hace que las condiciones críticas se alcancen después de la sección mínima (garganta), y si es un difusor (de izquierda a derecha), que se alcancen antes de la garganta.

5.8 Descarga de un depósito

La descarga de un depósito es un caso particular de proceso de expansión que puede tener lugar a través de una tobera, o de cualquier tipo de orificio sin un diseño específico.

5.8.1. Coeficiente de descarga

En el caso de que el perfil del orificio de descarga no se corresponda con el de una tobera trabajando en condiciones de diseño, es previsible un desprendimiento de las líneas de corriente en las proximidades del contorno, que conduce a que la sección de paso efectiva del gas, A_{ef}, sea inferior a la sección recta del orificio, A_o. Este fenómeno, causante de buena parte de las irreversibilidades comentadas en el apartado anterior, puede cuantificarse por medio del coeficiente de descarga del orificio, de modo que el gasto másico puede expresarse:

$$\dot{m} = A_{ef}\varphi(\alpha) = A_o C_d \varphi(\alpha) \tag{5.30}$$

5.8.2. Efecto de las irreversibilidades

Desde un punto de vista global, en el caso de descarga de un depósito, el efecto de las irreversibilidades también puede cuantificarse por medio del rendimiento isoentrópico del proceso o por el coeficiente de pérdida de velocidad. Identificando con el subíndice 2 las condiciones de descarga:

$$\eta_s = \frac{h_{00} - h_2}{h_{00} - h_{2s}} \tag{5.31}$$

$$\Psi = \frac{c_2}{c_{2s}} = \sqrt{\eta_s} \tag{5.32}$$

5.8.3. Comparación con descarga de un fluido incompresible

El primer principio de la Termodinámica para sistemas abiertos en régimen permanente conduce, bajo las hipótesis establecidas en el apartado 2.3.6, a la ecuación de Bernoulli (2.31). Aplicando ésta entre las condiciones de parada en el interior de un depósito y las de descarga, y despreciando las diferencias de cotas:

$$\frac{p_{00}}{\rho g} = \frac{p_2}{\rho g} + \frac{c_2^2}{2g} \rightarrow c_2 = \sqrt{\frac{2(p_{00} - p_2)}{\rho}} \tag{5.33}$$

y por tanto el gasto másico:

$$\dot{m}\,(\text{flujo incompresible}) = A_o C_d \rho \sqrt{\frac{2(p_{00} - p_2)}{\rho}} \tag{5.34}$$

Puede observarse que esta expresión es más sencilla que la correspondiente al gasto el en caso de flujo compresible (5.30). Por eso, a menudo es cómodo utilizar esta expresión para flujo compresible, añadiéndole un coeficiente que recoge todas las diferencias entre las dos expresiones. A este coeficiente, Φ, se le denomina coeficiente de compresibilidad:

$$\dot{m}\,(\text{flujo compresible}) = A_o C_d \Phi \rho_{00} \sqrt{\frac{2(p_{00} - p_2)}{\rho_{00}}} \tag{5.35}$$

Al contrario que el caso incompresible, en esta expresión ha sido necesario especificar las condiciones de la densidad, ya que ésta es variable a lo largo del proceso. Identificando (5.30) y (5.35), y teniendo en cuenta la expresión de la función φ en (5.26), puede obtenerse una expresión para el coeficiente de compresibilidad:

$$\Phi = \sqrt{\frac{\gamma\, p_{00}}{\gamma-1}\,\frac{\left[\left(\frac{p}{p_{00}}\right)^{\frac{2}{n}} - \left(\frac{p}{p_{00}}\right)^{\frac{n+1}{n}}\right]}{p_{00}-p}} = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}\left(\frac{\alpha^{\frac{2}{n}} - \alpha^{\frac{n+1}{n}}}{1-\alpha}\right)} \qquad (5.36)$$

5.9 Comportamiento de una tobera en condiciones fuera de diseño

Ya se ha comentado en los apartados anteriores cuál es el comportamiento de toberas y difusores cuando el diseño de éstos es el apropiado para el salto de presión con el que trabajan. Sin embargo, en muchas ocasiones se manejan conductos no optimizados, y es interesante conocer el efecto que causan sobre el flujo circulante.

En el caso de una tobera convergente-divergente, diseñada para trabajar con saltos supercríticos, el flujo sufre una expansión seguida de una compresión cuando trabaja con saltos subcríticos, es decir que la parte divergente en realidad actúa como difusor. Sin embargo, cuando el salto, siendo subcrítico, se aproxima al crítico, es posible que el flujo se expanda en la parte convergente hasta condiciones sónicas, continúe expandiéndose y acelerándose durante el primer tramo de la parte divergente, para en un punto determinado sufrir una compresión repentina (generando una onda de choque) y acabar frenándose en régimen nuevamente subsónico en la última parte. Este fenómeno ocurre ante la necesidad del flujo de ajustarse a la condición de contorno impuesta por la presión de descarga. El comportamiento descrito se ilustra en la figura 5.4, donde a partir de una presión de parada se ha barrido un rango de valores de presión de descarga, desde saltos subcríticos hasta el salto supercrítico de diseño.

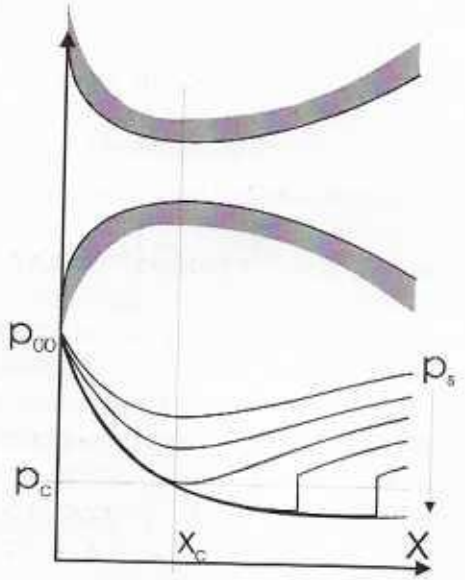


Figura 5.4. Comportamiento de una tobera convergente-divergente trabajando en condiciones fuera de diseño

Aún más, si el salto supercrítico es superior al de diseño, entonces el chorro de salida de la tobera tiende a seguir expandiéndose, si bien de forma muy irreversible dada la ausencia de un contorno que sirva de guía para las líneas de corriente.

En el caso contrario de una tobera convergente trabajando en condiciones supercríticas, el flujo se expande y acelera en el interior de la tobera, y lo sigue haciendo el chorro de salida aunque con peor rendimiento. Si el contorno de la tobera llega hasta la garganta entonces el gasto másico circulante llega a ser el correspondiente al salto crítico, no pudiendo superarse éste.

En resumen, el diseño de las toberas tiene un efecto beneficioso tanto sobre la aceleración del flujo como sobre el gasto másico, hasta que se alcanza el salto crítico. Para saltos mayores el diseño adecuado puede lograr mayores aceleraciones del flujo de salida pero no incrementa el gasto másico por encima del crítico. Por eso, un adecuado diseño de las toberas supersónicas es imprescindible en instalaciones en las que interesa obtener una elevada cantidad de movimiento a la salida, como son, por ejemplo, los motores de reacción, mientras que no lo es tanto cuando el único objetivo es lograr una descarga rápida.

Bibliografía

- Joel, R. Basic Engineering Thermodynamics. 5th edition. Longman, Londres, 1996.
- Benajes, J.; Lapuerta, M.; Royo, R. Expansión y compresión en conductos. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, 1988.
- Mattingly, J.D. Elements of Gas Turbine Propulsion. McGraw-Hill. Singapur, 1996.

Cuestiones

Indicar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

1. El número de Mach establece la relación entre la velocidad del flujo y la del sonido únicamente en un proceso adiabático
2. La presión que se alcanza en la garganta de una tobera convergente-divergente trabajando en condiciones de diseño depende de la presión de remanso, del exponente adiabático del gas y del tipo de proceso.
3. Si la presión crítica es inferior a la presión de descarga de una tobera el flujo nunca llega a alcanzar la velocidad del sonido.
4. Durante la descarga de un depósito la presión crítica no depende de la presión de descarga.
5. Valores distintos a la unidad del factor de compresibilidad, $\sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1}\left(\frac{\alpha^{\gamma+1}-\alpha^{\gamma}}{1-\alpha}\right)}$, (con $\alpha=p/p_{00}$) indican que el gas que circula por un conducto no se comporta como perfecto.
6. La velocidad que alcanza el flujo en la garganta de una tobera convergente-divergente descargando un depósito con salto supercrítico aumenta si se calienta el depósito.
7. La presión reducida de un gas en la garganta de una tobera convergente-divergente trabajando en condiciones de diseño es la unidad.

8. El coeficiente de compresibilidad es el cociente entre el gasto de gas circulante por un orificio y el que circularía si el gas se comportara como incompresible.
9. Al aumentar la fricción en la descarga de un depósito disminuye la presión crítica.
10. En una tobera con rendimiento isoentrópico menor que la unidad se reduce la entalpía de remanso del flujo.
11. Si en un conducto disminuye la sección (estrechamiento) la entalpía del flujo (supuesto subsónico) se incrementa.
12. Al descargar un depósito a una atmósfera cuya presión es mayor que la crítica, la velocidad de descarga nunca puede superar a la del sonido.
13. Si un depósito se descarga sin fricción por un orificio, el coeficiente de descarga es la unidad.
14. Un depósito descargando a la atmósfera vapor de agua desde una presión absoluta superior al doble de la atmosférica, provoca siempre un salto supercrítico.
15. Al aumentar la fricción en las paredes de una tobera convergente-divergente trabajando en condiciones supercríticas, se reduce la velocidad crítica
16. En la expresión del gasto circulante por el orificio de descarga de un depósito, el coeficiente de descarga indica el cociente entre la sección efectiva y la geométrica.
17. Para aumentar (tanto como sea posible) la presión del aire admitido por un avión que vuele a Mach 1.5 hace falta un difusor convergente-divergente.
18. Un conducto de sección decreciente (estrechamiento) situado a la entrada del motor de un avión supersónico volando en condiciones de diseño provocaría un incremento de la entalpía del flujo entrante.
19. Si el salto de presión es supercrítico, el gasto másico circulante por la garganta de una tobera convergente-divergente es inferior al circulante por la sección de salida.
20. La temperatura de remanso de un gas perfecto que circula a la velocidad del sonido es igual a su temperatura crítica.
21. La temperatura de remanso de un gas circulando por un conducto es siempre inferior a su temperatura real.
22. La temperatura de remanso de un flujo que se expansiona isoentrópicamente y en régimen estacionario disminuye a medida que avanza por el interior de la tobera.
23. Si el salto es subcrítico, la velocidad del fluido en la garganta de una tobera convergente-divergente es inferior que en la sección de salida.
24. Para que una tobera divergente trabaje en condiciones de diseño, la velocidad relativa entre el fluido y la tobera a la entrada de ésta debe ser superior a la del sonido.
25. El coeficiente de descarga de un orificio de descarga de un depósito es siempre inferior a la unidad.
26. La descarga de un depósito de aire a 7 bar sobre una atmósfera a 4 bar no puede ser supercrítica, cualquiera que sea el diseño de la tobera.
27. Para un determinado salto de presiones entre un depósito y la atmósfera, al aumentar el coeficiente de compresibilidad del flujo se incrementa el gasto circulante por la tobera de descarga.
28. Un avión vuela a una velocidad M=1.5. Para aprovechar la energía cinética de la corriente de entrada se requiere un difusor convergente-divergente.
29. La presión que se alcanza en la garganta de una tobera convergente-divergente trabajando en condiciones de diseño con rendimiento isoentrópico inferior a la unidad es inferior a la crítica.
30. En una expansión isoentrópica con salto supercrítico la temperatura reducida en la garganta vale la unidad.

31. Si se descarga un depósito a la atmósfera (1 atm) a través de una tobera convergente-divergente sin fricción, el salto siempre es supercrítico.
32. Si se pretendiera aprovechar la velocidad del viento para presurizar un depósito estático, sería necesario enfrentarlo a la dirección del viento por medio de un difusor convergente.
33. El coeficiente de pérdida de velocidad de una tobera (cociente entre velocidad de salida en los casos real e isoentrópico) coincide con la raíz cuadrada del rendimiento isoentrópico independientemente de la velocidad de entrada a la tobera.
34. Si por una tobera adiabática por la que circula aire el cociente entre presión de remanso y presión de descarga es 1.70, el salto siempre será subcrítico.
35. Si la presión crítica es inferior a la presión de descarga de una tobera el flujo nunca puede salir de la misma con una velocidad superior a la del sonido.
36. Las irreversibilidades hacen que la sección mínima de una tobera convergente-divergente sea algo inferior a aquélla en la que se alcanzan las condiciones críticas.

TEMA 6. TERMODINAMICA DE SISTEMAS MULTI-COMPONENTES

6.1. Introducción

Muchos sistemas de interés práctico en ingeniería contienen dos o más especies químicas diferentes. Debido a que la composición de estos sistemas varía frecuentemente como resultado de los procesos de transferencia de masa o reacciones químicas, la descripción termodinámica del sistema debe tener en cuenta la influencia de la composición de cada especie sobre las propiedades termodinámicas del sistema, es decir sobre sus variables intensivas.

Estas variables intensivas representan los valores por unidad de masa o de número de moles de cantidades extensivas como la entalpía y la entropía, y se denominaron en el apartado 1.4 variables (o propiedades) molares o específicas. La posible influencia que la composición pueda ejercer sobre ellas introduce ahora la conveniencia de definir las *propiedades molares parciales* o *propiedades específicas parciales*. Por ejemplo, en una mezcla líquida de etanol y agua es necesario considerar el volumen molar parcial del etanol y el volumen molar parcial del agua en la solución, cuyos valores suelen ser diferentes a los volúmenes molares del etanol puro y del agua pura a la misma temperatura y presión. Ello tiene como consecuencia que el volumen real de la mezcla no pueda calcularse como suma de los volúmenes molares de sus componentes por sus fracciones molares, o lo que es lo mismo, que el volumen de la mezcla no sea igual a la suma de los volúmenes de los componentes que se mezclan, siendo por el contrario necesario calcularlo a partir de los volúmenes molares parciales. Si la mezcla fuese una solución ideal, el volumen molar parcial de un componente en solución sería el mismo que el volumen molar de la sustancia pura a la misma temperatura y presión.

6.2. Propiedades molares parciales o específicas parciales

En realidad, los componentes de una solución están íntimamente entremezclados y no pueden conservar sus propiedades particulares. Sin embargo, se les puede asignar propiedades en alguna base arbitraria pero universal, de modo que las ecuaciones (6.1) y (6.2) son fórmulas que definen cómo una propiedad de una solución se reparte entre sus componentes. En lugar de definirlas tal como se definían las propiedades molares o específicas en las expresiones (1.1), y con el fin de respetar la mencionada variación con la composición, se definen como el incremento que sufriría la variable extensiva ante un incremento infinitesimal del número de moles del componente manteniendo invariables las cantidades del resto de componentes:

$$a_i = \left.\frac{\partial A}{\partial n_i}\right|_{T,p,n_{j\neq i}} \qquad (6.1)$$

siendo A una variable extensiva y definiéndose, en este caso, a_i como propiedad molar parcial.

$$\bar{a}_i = \left.\frac{\partial A}{\partial m_i}\right|_{T,p,m_{j\neq i}} \tag{6.2}$$

y siendo en este caso $\bar{a}_i$ una propiedad específica parcial.

A partir de las propiedades molares parciales, cualquier variable termodinámica extensiva se puede calcular como:

$$A = \sum n_i \bar{a}_i \tag{6.3}$$

Dividiendo ésta entre el número de moles totales:

$$\frac{A}{n} = a = \sum x_i \bar{a}_i \qquad \text{siendo} \qquad x_i = \frac{n_i}{n} \tag{6.4}$$

Si se trabaja con propiedades específicas, la expresión para la variable extensiva sería la siguiente:

$$A = \sum m_i \bar{a}_i \tag{6.5}$$

Dividiendo, como en el caso anterior, por la masa total del sistema:

$$\frac{A}{m} = a = \sum y_i \bar{a}_i \qquad \text{siendo} \qquad y_i = \frac{m_i}{m} \tag{6.6}$$

siendo x fracciones molares e y fracciones másicas. Los componentes de la mezcla son i y j.

Las ecuaciones (6.3) y (6.5) resultan de la lógica matemática de la definición de las ecuaciones (6.1) y (6.2) respectivamente, que describen cómo la propiedad de una solución está proporcionalmente dividida entre sus componentes. Esta definición conduce a la expresión más simple posible de la propiedad de una solución en función de las propiedades molares o específicas parciales de sus componentes (6.4) y (6.6). Por otra parte, la definición de una propiedad molar parcial que aparece en las ecuaciones (6.1) y (6.2) no suele ser útil para calcular valores numéricos a partir de datos experimentales, porque los conjuntos de datos de una serie de experimentos se expresan siempre en fracciones molares (o fracciones másicas). Suele ser más conveniente una ecuación como (6.4) o (6.6), que relacione la propiedad molar o específica de la solución y las fracciones molares o másicas de sus componentes.

Las fracciones molares de una solución de z componentes deben de sumar la unidad, luego se puede considerar una fracción molar como variable dependiente y el resto de las z-1 fracciones molares, como las variables de composición independientes. Si se identifica con el subíndice k a las z-1 fracciones molares tomadas como independientes, y con el subíndice i a la considerada como dependiente de las demás, la propiedad molar a de la solución a T y p constantes puede escribirse como una función de las z-1 fracciones molares:

$$da = \sum_k \left[\left(\frac{\partial a}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}} dx \right] \tag{6.7}$$

Derivando la expresión anterior (6.7) respecto de n_i, siendo i el componente de la mezcla cuya fracción molar se ha excluido de las variables independientes:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \sum_k \left[\left(\frac{\partial a}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}} \left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{n_{j \neq i}} \right] \tag{6.8}$$

Por la definición de una fracción molar, $x_k = \frac{n_k}{n}$; por tanto:

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \left(\frac{\partial \left(\frac{n_k}{n} \right)}{\partial n_i} \right)_{n_j} = -\frac{n_k}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_j} + \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n_k}{\partial n_i} \right)_{n_j} \tag{6.9}$$

Sin embargo, la primera derivada parcial del segundo miembro es la unidad, y el segundo es cero, de modo:

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial n_i} \right)_{n_j} = -\frac{n_k}{n^2} = -\frac{x_k}{n} \tag{6.10}$$

La sustitución de esta derivada en la ecuación (6.8) la reduce a:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = -\frac{1}{n} \sum_k \left[x_k \left(\frac{\partial a}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_i} \right] \tag{6.11}$$

Por otra parte,

$$a_i = \left(\frac{\partial (na)}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = a + n \frac{\partial a}{\partial n_i}_{p,T,n_j} \tag{6.12}$$

Combinando (6.11) y (6.12) se obtiene la ecuación final:

$$a_i = a - \sum_{k \neq i} \left[x_k \left(\frac{\partial a}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq i,k}} \right] \tag{6.13}$$

El índice i denota el componente de interés, mientras que k identifica cualquier otro componente. La x_j indica que la derivada parcial se toma cuando todas las fracciones molares se mantienen constantes, excepto i y k ($j \neq i, k$).

Aplicando la ecuación (6.13) a una mezcla binaria:

$$\overline{a_1} = a - x_2 \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x_2} = a + (1 - x_1) \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x_1} \tag{6.14}$$

$$a_2 = a - x_1 \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x_1} \tag{6.15}$$

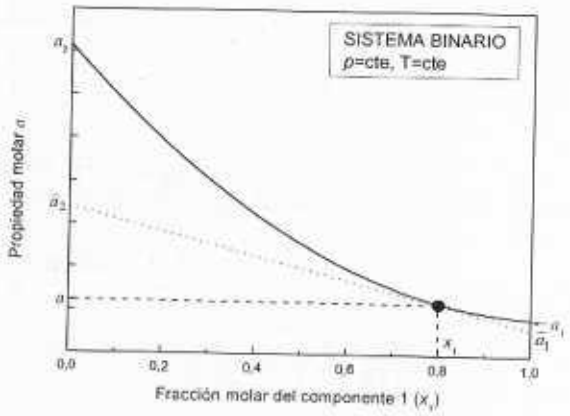


Figura 6.1. Diagrama representativo de la variación de una propiedad especifica con la fracción molar de uno de los componentes de una mezcla binaria

En la figura 6.1 se representa una propiedad molar a contra x_1, para un sistema binario. Los valores de la derivada $\frac{da}{dx_1}$ se obtienen de las pendientes de las tangentes a la curva a contra x_1. La tangente correspondiente a un valor particular de x_1 se muestra en la figura 6.1. Sus intercepciones con las rectas $x_1=0$ y $x_1=1$ aparecen marcadas. Al observar la figura se ve que pueden escribirse dos expresiones equivalentes para la pendiente de la recta:

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x_1} = \frac{a - a_2}{x_1} \tag{6.16}$$

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x_1} = \frac{a_1 - a_2}{1 - 0} = a_1 - a_2 \tag{6.17}$$

Despejando $\overline{a_2}$ en la ecuación (6.16) y $\overline{a_1}$ en (6.17) se obtiene:

$$a_1 = a + (1 - x_1) \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x_1} \tag{6.18}$$

$$a_2 = a - x_1 \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}x_1} \tag{6.19}$$

Las expresiones (6.18) y (6.19) obtenidas gráficamente equivalen a las expresiones (6.14) y (6.15) obtenidas aplicando la definición de propiedad molar parcial a una mezcla de dos especies.

De este modo las intercepciones de la tangente proporcionan directamente los valores de la propiedad molar parcial de cada uno de los componentes de la mezcla. Estas intercepciones cambian a medida que el punto de tangencia cambia, es decir, cambia el valor de x_1.

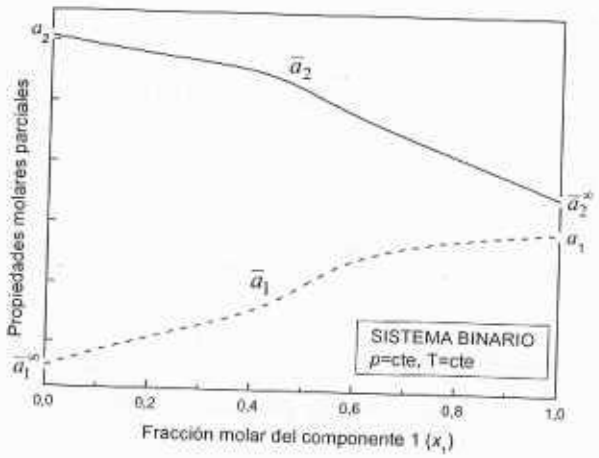


Figura 6.2. Diagrama representativo de la variación de las propiedades parciales de cada componente en una mezcla binaria.

La tangente en $x_1=0$ (componente dos puro) indica $\overline{a}_2 = a$, de acuerdo con la primera conclusión respecto a la propiedad molar parcial de un componente puro. La intercepción opuesta indica $\overline{a}_1 = \overline{a}_1^{\infty}$, la propiedad parcial del componente 1 cuando se encuentra a dilución infinita ($x_1=0$). El mismo comentario se puede realizar si se traza la tangente en $x_1=1$ (componente 1 puro). En este caso, $\overline{a}_1 = a_1$ y $\overline{a}_2 = \overline{a}_2^{\infty}$, ya que ahora el componente 2 está a dilución infinita ($x_1=1$, $x_2=0$).

6.3. Cambio de propiedades de mezcla

La ecuación $v = \sum (x_i v_i)$ muestra que el volumen molar de una solución ideal es simplemente el promedio de volúmenes molares de los componentes puros a la misma temperatura y presión, cada uno multiplicado por su fracción molar. Si eso fuese cierto todas las propiedades termodinámicas molares, se podrían escribir del siguiente modo:

$$a = \sum x_i a_i \tag{6.20}$$

Desafortunadamente esta ecuación es sólo correcta para casos especiales, para hacerla universalmente válida, se añade un término de corrección ΔA resultando:

$$a = \sum x_i a_i + \Delta a \tag{6.21}$$

donde Δa es la diferencia entre la propiedad de la solución A y la suma de las propiedades de los componentes puros que la constituyen, todos a la misma temperatura y presión que la solución. De modo que Δa se denomina cambio de propiedad en el mezclado o cambio de propiedad en la mezcla.

Una definición más general de esta cantidad:

$$\Delta a = a - \sum x_i a_i \tag{6.22}$$

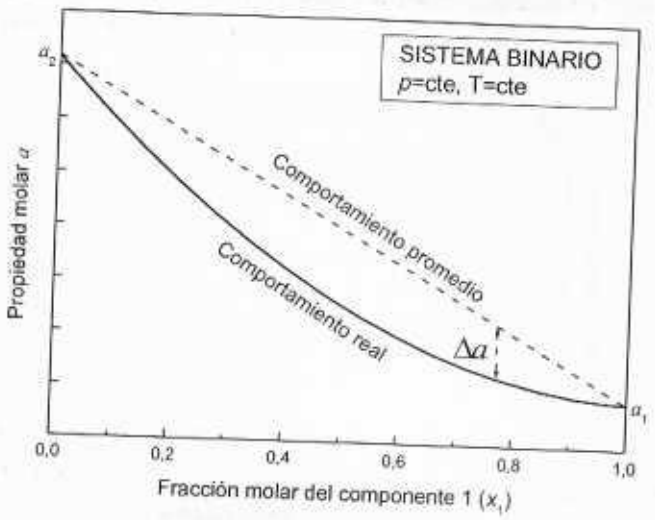


Figura 6.3. Diagrama representativo del cambio de propiedad con la mezcla

Gracias a la ecuación (6.22) y observando la figura 6.3. se puede redefinir el cambio de una propiedad con el mezclado:

$$\Delta a = a - \sum a_i x_i = \sum a_i x_i - \sum a_i x_i = \sum x_i \left(a_i - a_i\right) \tag{6.23}$$

Como ejemplo de una de las propiedades que puede comportarse de forma no lineal al mezclarse está la fugacidad o coeficiente de fugacidad que indica la proximidad al comportamiento de gas perfecto.

6.4. Termodinámica química

Se han definido en los capítulos anteriores las funciones termodinámicas que describen el comportamiento de una sustancia. Estas variables pueden expresarse dentro del sistema de referencia (p, V, T, S) para sistemas reversibles sin reacción química, es decir, con composición constante, tal y como se plantea en el Tema 3 (ecuaciones (3.3), (3.7), (3.11) y (3.15)):

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \\ \mathrm{d}H &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}\,p = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \\ \mathrm{d}F &= \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T \\ \mathrm{d}G &= \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \end{aligned}\right\} \tag{6.24}$$

Estas variables también se pueden expresar en función de las magnitudes molares o específicas, así por ejemplo:

$\mathrm{d}U = \mathrm{d}(mu)$, siendo u la energía interna específica (J/kg). (6.25)

$\mathrm{d}U = \mathrm{d}(nu)$, siendo u la energía interna molar (J/kmol). (6.26)

La termodinámica química contempla las posibles variaciones que puedan sufrir dichas variables termodinámicas cuando las sustancias están sujetas a reacciones químicas. Si en el sistema se produce una reacción química existe variación en la composición, de modo que las expresiones de (6.24) quedan de la forma:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}U &= \mathrm{d}(nu) = T\mathrm{d}(ns) - p\mathrm{d}(nv) + \sum_i (\mu_i \mathrm{d}n_i) \\ \mathrm{d}H &= \mathrm{d}(nh) = T\mathrm{d}(ns) + (nv)\mathrm{d}p + \sum_i (\mu_i \mathrm{d}n_i) \\ \mathrm{d}F &= \mathrm{d}(nf) = -(ns)\mathrm{d}T - p\mathrm{d}(nv) + \sum_i (\mu_i \mathrm{d}n_i) \\ \mathrm{d}G &= \mathrm{d}(ng) = -(ns)\mathrm{d}T + (nv)\mathrm{d}p + \sum_i (\mu_i \mathrm{d}n_i) \end{aligned}\right\} \quad (6.27)$$

siendo μ_i el potencial químico que indica la variación de una propiedad, como por ejemplo U, que la modificación de un componente causa en un sistema aislado. Esta variable se identifica con las siguientes derivadas parciales:

$$\mu_i = \left.\frac{\partial U}{\partial n_i}\right|_{S,V,n_j} = \left.\frac{\partial H}{\partial n_i}\right|_{S,p,n_j} = \left.\frac{\partial F}{\partial n_i}\right|_{T,V,n_j} = \left.\frac{\partial G}{\partial n_i}\right|_{T,P,n_j} \quad (6.28)$$

Por definición de propiedad molar parcial (6.1), la entalpía libre de Gibbs molar parcial:

$$\overline{g}_i = \left.\frac{\partial G}{\partial n_i}\right|_{T,P,n_j} \quad (6.29)$$

y por lo tanto, identificando:

$$\mu_i = \overline{g}_i \quad (6.30)$$

Esta igualdad se utilizará en el apartado 6.6 para escribir el criterio de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes indistintamente en función de la entalpía libre o del potencial químico.

Un ejemplo de propiedad parcial en un sistema multicomponente es la presión parcial que se define como la presión que ejercería un componente de la mezcla si él sólo ocupara todo el volumen a la misma temperatura. Según la conocida ley de Dalton, la presión de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de cada uno de sus componentes, de modo:

$$\sum_i p_i = p = \frac{RT}{V}\sum_i n_i \quad (6.31)$$

Sabiendo que:

$$p_i = \frac{m_i RT}{PM_i V} \tag{6.32}$$

$$p = \frac{mRT}{\overline{PM}V} \tag{6.33}$$

Relacionando las expresiones (6.32) y (6.33), es decir, entre presión parcial y total:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{\frac{m_i}{PM_i}}{\frac{m}{\overline{PM}}} = \frac{n_i}{n} = x_i \tag{6.34}$$

Esta linealidad entre la presión parcial y la fracción molar observada en mezclas de gases ideales puede no manifestarse en gases reales (como puede comprobarse aplicando otras ecuaciones de estado), por lo que es necesario proponer como propiedad molar parcial, en el caso de sistemas multicomponentes, otra variable en lugar de la presión parcial. Esta variable es la fugacidad.

6.5. Fugacidad. Coeficientes de fugacidad. Actividad

6.5.1. Definiciones

En este apartado se definen funciones de particular importancia en el tratamiento termodinámico de las soluciones, como son la fugacidad, el coeficiente de fugacidad y la actividad. El principal interés de estas variables es la posibilidad de expresar la entalpía libre de Gibbs (y por tanto las condiciones de equilibrio de fases y equilibrio químico) en función de las variables termodinámicas del gas, no solo cuando éste es ideal, sino para cualquier gas real.

Sabiendo que la entalpía libre de Gibbs se puede expresar como:

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{6.35}$$

Aplicada a un mol de un componente puro i a T constante, la ecuación (6.35) en magnitudes específicas, se transforma en:

$$\mathrm{d}g_i = v_i \mathrm{d}p \ \ (T \text{ constante}) \tag{6.36}$$

Para un gas ideal, $v_i = \frac{RT}{p}$, de modo que sustituyendo en la expresión anterior:

$$\mathrm{d}g_i = RT\frac{\mathrm{d}p}{p} = RT\mathrm{d}\ln p \tag{6.37}$$

Sin embargo, la expresión (6.37) no es adecuada para describir el comportamiento de un gas real, especialmente en el caso de altas presiones, caso en que su comportamiento se aleja respecto del del gas ideal. Para relacionar la entalpía libre

molar o el potencial químico de un gas real con la presión se desarrolla una relación específica para cada gas. Sin embargo se puede definir una nueva función en lugar de la presión conocida como fugacidad (definida por G.N. Lewis):

$$\mathrm{d}g_i = RT\mathrm{d}\ln f_i \quad (T \text{ constante}) \tag{6.38}$$

donde f_i se conoce como fugacidad del componente i puro y es una propiedad de cada componente i, que tiene unidades de presión. Gracias a esta expresión se pueden calcular los cambios de f_i, pero no sus valores absolutos.

Para el caso de un gas ideal se cumple que las ecuaciones (6.37) y (6.38) son iguales, de modo:

$$RT\mathrm{d}\ln f_i = RT\mathrm{d}\ln p \tag{6.39}$$

Integrando la expresión anterior:

$$\ln f_i = \ln p + \ln c \tag{6.40}$$

es decir, $f_i = cp$, donde c es una constante. Esta definición de c se completa especificando que la constante c es igual a 1, lo cual quiere decir que la fugacidad de un gas ideal se define como igual a la presión. Para completar la definición se necesita establecer que:

$$\lim_{p\to 0} \frac{f}{p} = 1 \tag{6.41}$$

es decir que al tender la presión a cero la fugacidad tiende al valor de la presión. Con las ecuaciones (6.38) y (6.41) se completa la definición de la fugacidad de un gas ideal.

La fugacidad de un componente en solución $\overline{f_i}$ se define de forma análoga:

$$\mathrm{d}\overline{g_i} = RT\mathrm{d}\ln \overline{f_i} \text{ (para } T \text{ constante)} \tag{6.42}$$

De nuevo, la definición se completa con:

$$\lim_{p\to 0} \frac{f_i}{x_i p} = 1 \tag{6.43}$$

El coeficiente de fugacidad se define como una relación de la fugacidad con la presión. Para los casos de componentes puros (6.44) y de un componente en una mezcla homogénea (6.45) son:

$$\phi_i = \frac{f_i}{p} \tag{6.44}$$

$$\phi_i = \frac{\overline{f_i}}{x_i p} \tag{6.45}$$

Como la fugacidad tiene unidades de presión, el coeficiente de fugacidad definido es adimensional. Es indicativo de la proximidad al comportamiento de gas perfecto, y por supuesto, también cambia al variar la composición de la mezcla.

Otra propiedad que se emplea a la hora de describir mezclas es la actividad, $\overline{\alpha_i}$, de un componente en solución. Esta propiedad, como el resto de las hasta ahora indicadas, varía con la composición de la mezcla. Se puede calcular del siguiente modo:

$$\overline{\alpha_i} = \frac{\overline{f_i}}{f_i} \tag{6.46}$$

siendo $\overline{f_i}$ la fugacidad del componente *i* en la mezcla y f_i la fugacidad del componente *i* puro.

6.5.2. Aplicación a gases ideales

Considerando comportamiento de gas perfecto, la fugacidad, el coeficiente de fugacidad y la actividad para una sustancia pura se pueden definir del siguiente modo:

$$\left.\begin{aligned} f_i &= p \\ \phi_i &= \frac{f_i}{p} = 1 \\ \alpha_i &= \frac{f_i}{f_i} = \frac{p_i}{p_i} = 1 \end{aligned}\right\} \tag{6.47}$$

mientras que para un componente de una mezcla de gases ideales:

$$\left.\begin{aligned} \overline{f_i} &= p_i = x_i p = x_i f_i \\ \overline{\phi_i} &= \frac{\overline{f_i}}{x_i p} = 1 \\ \overline{\alpha_i} &= \frac{\overline{f_i}}{f_i} = \frac{x_i p}{p} = x_i \end{aligned}\right\} \tag{6.48}$$

6.5.3. Aplicación a gases reales, puros y como componentes de una mezcla

En general, para una sustancia pura que no se comporte como gas ideal:

$$\left.\begin{aligned} f_i &\neq p \\ \phi_i &\neq 1 \\ \alpha_i &= 1 \end{aligned}\right\} \tag{6.49}$$

Tanto la fugacidad como el coeficiente de fugacidad pueden relacionarse con el coeficiente de compresibilidad, ya que también este refleja el alejamiento del

comportamiento del gas respecto del de un gas ideal. Recordando que se trata de un proceso a temperatura constante:

$$\mathrm{d}\ln\phi_i = \mathrm{d}\ln f_i - \mathrm{d}\ln p = \frac{\mathrm{d}g_i}{RT} - \frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{v_i \mathrm{d}p}{RT} - \frac{\mathrm{d}p}{p} = \left(\frac{pv_i}{RT} - 1\right)\frac{\mathrm{d}p}{p} = (z_i - 1)\frac{\mathrm{d}p}{p} \qquad (6.50)$$

Integrando desde una presión nula, situación en la que todo gas se comporta como ideal, hasta una presión genérica p:

$$\ln\phi_i = \int_0^p (z_i - 1)\frac{\mathrm{d}p}{p} \qquad (6.51)$$

Y por tanto la fugacidad:

$$\ln f_i = \ln p + \int_0^p (z_i - 1)\frac{\mathrm{d}p}{p} \qquad (6.52)$$

También estas ecuaciones pueden expresarse tomando como variable de integración el volumen. Para su deducción, es necesario partir de la expresión diferencial de la ecuación técnica de estado, en la que debe tenerse en cuenta que la temperatura es constante:

$$\frac{\mathrm{d}z}{z} = \frac{\mathrm{d}p}{p} + \frac{\mathrm{d}V}{V} \rightarrow (z\text{-}1)\frac{\mathrm{d}p}{p} = (z\text{-}1)\frac{\mathrm{d}z}{z} - (z\text{-}1)\frac{\mathrm{d}V}{V} = \mathrm{d}z - \frac{\mathrm{d}z}{z} - (z\text{-}1)\frac{\mathrm{d}V}{V} \qquad (6.53)$$

quedando:

$$\ln\phi_i = (z_i\text{-}1) - \ln z_i - \int_\infty^V (z_i - 1)\frac{\mathrm{d}V}{V} \qquad (6.54)$$

$$\ln f_i = \ln\frac{RT}{V} + (z_i\text{-}1) - \int_\infty^V (z_i - 1)\frac{\mathrm{d}V}{V} \qquad (6.55)$$

Si en lugar de una sustancia pura se tiene una mezcla de gases reales, las anteriores desigualdades se plantean para cada uno de los componentes:

$$\left.\begin{aligned} f_i &\neq p_i \\ \phi_i &= \frac{f_i}{x_i p} \neq 1 \end{aligned}\right\} \qquad (6.56)$$

Sí es cierto que en el caso de componentes muy diluidos, y por tanto con bajas presiones parciales, su fugacidad parcial tiende a su presión parcial. Pero a medida que aumenta su concentración, el comportamiento de la fugacidad parcial de un componente no tiene por qué ser proporcional a su fracción molar. Tal comportamiento proporcional se conoce como regla de Lewis-Randall, y las soluciones en las que todos sus componentes la cumplen son soluciones ideales. En general, los valores de la fugacidad parcial de los componentes de una mezcla de gases muestran cierta desviación respecto

a la regla de Lewis-Randall, que no es sino un modelo de comportamiento. Cuando esta regla es aplicable, la fugacidad parcial de un componente en una solución puede calcularse sin ninguna información acerca de la solución misma, excepto su composición:

$$\overline{f_i} = x_i f_i \tag{6.57}$$

Así pues, los componentes de una solución ideal cumplen:

$$\alpha_i = \frac{\overline{f_i}}{f_i} = \frac{x_i p}{p} = x_i \tag{6.58}$$

Además, en cualquier solución real, la fugacidad parcial de un componente tiende a comportarse según la regla de Lewis-Randall cuando su concentración tiende a la unidad, puesto que la solución se aproxima al componente puro:

$$\lim_{x_i \to 1} \frac{\overline{f_i}}{x_i} = f_i \tag{6.59}$$

Existe otro modelo de comportamiento, cuyo rango de aplicación es, por el contrario, el de concentraciones muy diluidas del componente. La condición matemática impuesta por la ley de Henry dice lo siguiente:

$$f_i = x_i k_i \tag{6.60}$$

donde k_i corresponde a la constante de la ley de Henry. Esta se define de manera que cuando x_i tienda a cero la fugacidad parcial del componente i responda a la ley de Henry:

$$\lim_{x_i \to 0} \frac{\overline{f_i}}{x_i} = k_i \tag{6.61}$$

En la figura 6.4. se representa la fugacidad parcial de un componente en una mezcla frente a su fracción molar a temperatura y presión constantes. Las dos líneas punteadas siguen el comportamiento de la solución ideal descrito por las ecuaciones (6.57) (regla de Lewis-Randall) y (6.60) (ley de Henry). Los valores de fugacidad parcial que alcanzaría un componente al llevar su concentración hasta la unidad según los modelos de comportamiento de Lewis-Randall y de Henry son, respectivamente, la constante de Henry y la fugacidad del componente puro. Sin embargo, sólo el primer modelo es aplicable en este rango, y por el contrario la constante de Henry representa un estado ficticio de dicho componente puro.

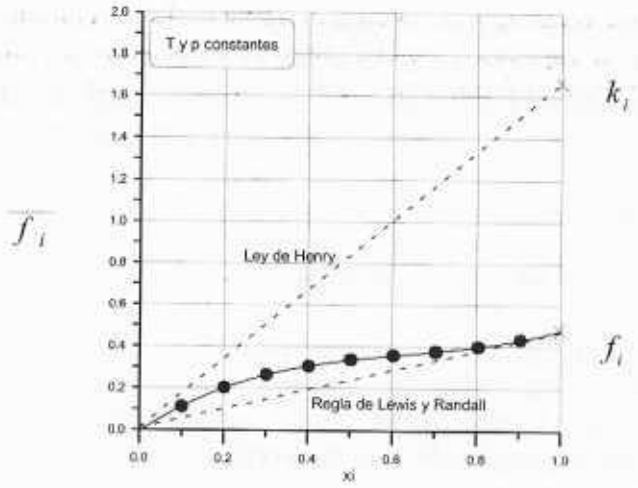


Figura 6.4. Dependencia de la fugacidad de un componente i en una mezcla respecto de la composición en relación con la ley de Henry y la regla de Lewis y Randall.

Estas ecuaciones (6.57) y (6.60) tienen dos usos: dan valores aproximados de la fugacidad del componente en la mezcla cuando se aplican intervalos de composición adecuados y además, proporcionan valores de referencia con los cuales pueden compararse los valores reales de f_i. Es obvio que si una solución real es en efecto ideal en todo el intervalo de composiciones las ecuaciones (6.57) y (6.60) resultan idénticas y por tanto, las tres líneas de la figura 6.4 coinciden.

Las anteriores relaciones (6.51), (6.52), (6.54) y (6.55) entre fugacidad o coeficiente de fugacidad y coeficiente de compresibilidad pueden establecerse también para un componente de una mezcla, manejando propiedades parciales en vez de absolutas.

6.5.4. Aplicación a mezclas de gases reales

Para calcular la fugacidad y el coeficiente de fugacidad de una mezcla a partir de las propiedades parciales de sus componentes:

$$ln\, f = \sum_i x_i ln \frac{f_i}{x_i} \tag{6.62}$$

$$ln\, \phi = \sum_i x_i ln\, \phi_i \tag{6.63}$$

También las anteriores relaciones (6.51), (6.52), (6.54) y (6.55) pueden aplicarse a las mezclas en su conjunto.

6.6. Criterio de equilibrio de fases en sistemas multicomponentes

Tal como se explicó en los apartados 3.2 y 3.3, la condición de cambio de fase reversible de una sustancia, a presión y temperatura constantes, es la igualdad de entalpía libre entre las fases (ecuación 3.23), o lo que es lo mismo, la invariabilidad de la entalpía libre durante el proceso de cambio de fase:

$$dG|_{T,p} = 0 \tag{6.64}$$

En este momento es posible obtener alguna conclusión adicional cuando dicha condición se aplica a sistemas multicomponentes. La aplicación del primer principio de la termodinámica para un sistema multicomponente se expresa según las expresiones (6.27), expresando el potencial químico la variación energética provocada por el cambio de concentración de un componente como consecuencia de las posibles reacciones químicas.

Cuando un sistema cambia de fase es posible realizar el balance energético de cada una de las fases separadamente, para lo cual es necesario aplicar el primer principio para sistemas abiertos, ya que entre ambas fases hay intercambio másico. Utilizando por ejemplo el balance de entalpía libre:

$$\begin{aligned} dG^{\alpha} &= -(ns)^{\alpha} dT + (nv)^{\alpha} dp + \sum_i (\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}) \\ dG^{\beta} &= -(ns)^{\beta} dT + (nv)^{\beta} dp + \sum_i (\mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}) \end{aligned} \tag{6.59}$$

Imponiendo la mencionada condición de cambio de fase reversible a presión y temperatura constantes (6.58) al sistema global, queda:

$$dG|_{T,p} = \sum_i (\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}) + \sum_i (\mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}) = 0 \tag{6.60}$$

Pero si el sistema es cerrado y no existen reacciones químicas, la masa de cada especie debe conservarse:

$$dn_i^{\alpha} = -dn_i^{\beta} \tag{6.61}$$

Combinando las dos últimas expresiones:

$$\sum_i (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) dn_i^{\alpha} = 0 \tag{6.62}$$

Como cada componente cambia de fase independientemente, esta expresión solo puede satisfacerse de forma general si se anula cada sumando del sumatorio, concluyéndose que el potencial químico se conserva en el cambio de fase. Así pues, el criterio termodinámico general para el equilibrio de fases establece que, para un sistema con ϕ fases y c componentes a presión y temperatura constantes, se debe satisfacer la condición de que el potencial químico (entalpía libre molar parcial) de cada una de las especies químicas presentes debe ser el mismo en todas las fases:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = ... = \mu_i^{\phi} \qquad (i = 1, 2, ..., c) \tag{6.63}$$

Es decir, que para que en un sistema multicomponente cambiando de fase reversiblemente se cumpla el primer principio de la termodinámica la contribución energética de cada uno de sus componentes al cambiar su concentración en cada fase debe ser la misma antes y después del cambio de fase.

Para un sistema a temperatura constante la anterior condición equivale, teniendo en cuenta las expresiones (6.30) y (6.42), a la de igualdad de fugacidades parciales de cada componente en sus distintos disolventes o en las distintas fases del mismo disolvente. Por ejemplo, para un sistema bifásico:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \Leftrightarrow \overline{g}_i^{\alpha} = \overline{g}_i^{\beta} \Leftrightarrow \overline{f}_i^{\alpha} = \overline{f}_i^{\beta} \tag{6.64}$$

Aunque esta conclusión ha sido obtenida a partir del estudio termodinámico del sistema completo, establece el comportamiento de cada uno de sus componentes por separado, y por tanto es generalizable al caso de que un componente cambie de fase (a presión y temperatura constantes) al entrar en contacto dos sistemas multicomponentes que lo contienen y que tienen distinto estado de agregación, incluso si los dos sistemas tienen diferente composición química. Por tanto, el criterio (6.64) es de utilidad para determinar el transporte másico al que se vería sometido un componente que cambia de fase al entrar en contacto dos corrientes que lo contienen, como consecuencia de su tendencia hacia el equilibrio.

Bibliografía

- Abbott, M. M.; Van Ness, H. C. Termodinámica. Teoría y 225 problemas resueltos. Schaum-McGraw-Hill. USA, 1969
- Smith, J. M.; Van Hess, H. C. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. McGraw-Hill. USA, 1980.
- Klotz, I.M.; Rosenberg, R.M. Termodinámica química. AC. Madrid, 1977.
- Rodríguez, J.A.; Ruiz, J.J.; Urieta, J.S. Termodinámica química. Colección Química básica. Síntesis. Madrid, 1999.
- Sala, J.M.; López, L.M. Termodinámica química. Ochoa, 2002.
- Labowitz, L.C.; Arents, J.S. Fisicoquímica: problemas y soluciones. AC. 1986.

Cuestiones

Indicar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

1. El potencial químico es una propiedad molar parcial.
2. El potencial químico de un componente en una mezcla se identifica con la entalpía libre molar parcial del componente.
3. La variación de energía interna de un gas multicomponente contenido en un depósito rígido, cerrado y térmicamente aislado, es siempre nula.
4. En un proceso isoentrópico e isóbaro, el potencial químico indica la variación de entalpía provocada por la modificación de la composición de un componente de una mezcla.
5. En un sistema multicomponente, la variación de entalpía libre al modificarse el número de moles de un solo componente a presión y temperatura constante es el potencial químico de ese componente.
6. En un proceso isoentrópico e isócoro, el potencial químico indica la variación de energía interna provocada por la modificación de la composición de un componente de una mezcla.

7. La energía libre de Helmholtz molar parcial de un componente de una mezcla de gases es el potencial químico de ese componente.
8. La presión parcial es la presión que ejercería un componente si él solo ocupara todo el volumen de la mezcla a la misma temperatura.
9. Cuando la concentración de un componente en una mezcla tiende a cero su volumen específico parcial también tiende a cero.
10. En mezclas de gases, el cociente entre la presión parcial de un componente y la total de la mezcla coincide siempre con la fracción molar del componente.
11. El volumen de una mezcla de líquidos es igual al sumatorio de los productos de las fracciones másicas de sus componentes por sus volúmenes específicos.
12. El volumen molar parcial de una sustancia en una mezcla tiende al volumen molar de la sustancia pura cuando su concentración en la mezcla tiende a cero.
13. El volumen molar parcial de una sustancia A en una mezcla con otra B tiende al volumen molar de la sustancia B cuando la concentración de A en la mezcla tiende a cero.
14. Si al mezclar dos líquidos se desprende calor, cualquiera que sea la composición de la mezcla, las entalpías molares parciales de los componentes son mayores que las de los componentes puros.
15. La fugacidad de una mezcla es igual al sumatorio de los productos de las fugacidades de cada componente en la mezcla por sus fracciones molares.
16. El coeficiente de fugacidad de una mezcla es igual al sumatorio de los productos de los coeficientes de fugacidad de cada componente en la mezcla por sus fracciones molares.
17. En condiciones de dilución infinita la fugacidad de un componente en una mezcla de gases tiende a cero.
18. La fugacidad se identifica con la energía libre de Helmholtz dividida por la masa (o por el número de moles)
19. El coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla de gases tiende siempre a la unidad cuando se reduce mucho la presión de la mezcla.
20. El coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla es el cociente entre la fugacidad parcial del componente y la presión de la mezcla.
21. Una mezcla de gases perfectos siempre cumple la regla de Lewis y Randall.
22. La fugacidad parcial de un componente en una mezcla que cumpla la ley de Lewis-Randall, tiende a su constante de Henry cuando su fracción molar tiende a uno.
23. El límite del cociente entre la fugacidad parcial de un componente y su fracción molar cuando ésta tiende a cero es la constante de Henry.
24. La fugacidad parcial de un componente muy diluido en una mezcla se aproxima a su constante de Henry.
25. La actividad de un gas cualquiera que sea constituyente de una mezcla ideal (según la regla de Lewis-Randall) es siempre igual a su fracción molar.
26. La actividad de un componente de una mezcla de gases perfectos es igual a la unidad.
27. La actividad de un gas real puro es siempre igual a la unidad.
28. En una solución binaria, la constante de Henry de un componente tiende a la fugacidad de dicho componente puro cuando la fracción molar de éste tiende a uno.
29. En condiciones de dilución infinita el coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla de gases tiende a uno.
30. La actividad de un componente en una solución de Lewis-Randall es su fracción molar.

31. La propiedad molar parcial del logaritmo neperiano del coeficiente de fugacidad de una mezcla de gases es el logaritmo neperiano del coeficiente de fugacidad del componente.
32. La fugacidad de un componente en una mezcla de gases tiende a la constante de Henry cuando su fracción molar tiende a uno.
33. La ley de Henry permite calcular la fugacidad de un soluto en una disolución cuando ésta está muy diluida.
34. Cuando dos disolventes con una misma sustancia disuelta entran en contacto, la fugacidad parcial de la sustancia en ambos disolventes tiende a igualarse, al equilibrarse la mezcla.
35. Si los volúmenes molares parciales de dos líquidos en una solución binaria entre ambos son siempre (para cualquier concentración) superiores a sus volúmenes molares en estado puro, significa que mezclar los dos líquidos el volumen de la mezcla será siempre superior a la suma de los volúmenes iniciales.
36. La fugacidad parcial de un componente en una mezcla de gases tiende a la presión de la mezcla cuando ésta se reduce mucho.
37. La densidad de una mezcla líquida es la inversa del sumatorio de los volúmenes específicos parciales de cada uno de los componentes por sus correspondientes fracciones molares.
38. Cuando la concentración de un componente en una mezcla de gases tiende a la unidad su fugacidad parcial tiende a la presión de la mezcla.
39. La densidad de una mezcla es igual al sumatorio de los productos de las fracciones másicas de cada uno de sus componentes por la inversa de sus volúmenes específicos parciales.
40. Al mezclar dos líquidos el volumen específico de la mezcla siempre será superior a la suma de los volúmenes específicos de los líquidos puros por sus fracciones másicas.
41. Si la concentración de un componente en una mezcla tiende a la unidad su fugacidad parcial tiende a la presión de la mezcla.

APENDICE. RESPUESTAS A LAS CUESTIONES PLANTEADAS

Tema 1

1	F	11	V	21	V	31	F	41	V	51	F
2	F	12	V	22	V	32	F	42	F	52	V
3	V	13	V	23	F	33	F	43	V	53	F
4	F	14	F	24	F	34	F	44	V	54	V
5	V	15	F	25	F	35	V	45	F	55	F
6	V	16	V	26	V	36	V	46	F		
7	F	17	F	27	F	37	V	47	V		
8	F	18	F	28	V	38	V	48	F		
9	V	19	F	29	F	39	V	49	V		
10	F	20	V	30	V	40	V	50	F		

Tema 2

1	V	11	V	21	V	31	V
2	F	12	V	22	F	32	F
3	V	13	F	23	F	33	V
4	V	14	F	24	F	34	F
5	V	15	V	25	F		
6	V	16	F	26	F		
7	F	17	V	27	V		
8	F	18	F	28	V		
9	F	19	F	29	F		
10	V	20	F	30	V		

Tema 3

1	F	11	F	21	F	31	F	41	V	51	V
2	V	12	V	22	V	32	V	42	V	52	V
3	F	13	F	23	V	33	V	43	V	53	F
4	V	14	V	24	V	34	F	44	V	54	F
5	F	15	V	25	F	35	V	45	V	55	F
6	V	16	V	26	V	36	F	46	V	56	V
7	V	17	F	27	V	37	F	47	V	57	V
8	F	18	V	28	V	38	F	48	F		
9	F	19	F	29	F	39	F	49	V		
10	V	20	V	30	V	40	V	50	V		

Tema 4

1	F	11	V	21	V	31	V	41	V
2	F	12	V	22	F	32	V	42	V
3	F	13	V	23	V	33	F	43	V
4	V	14	V	24	V	34	V	44	F
5	V	15	F	25	V	35	F	45	V
6	F	16	V	26	V	36	V	46	V
7	V	17	F	27	V	37	F	47	F
8	F	18	F	28	V	38	F		
9	V	19	F	29	V	39	F		
10	V	20	V	30	F	40	V		

Tema 5

1	F	11	F	21	F	31	F
2	V	12	V	22	F	32	F
3	F	13	F	23	F	33	F
4	V	14	F	24	V	34	V
5	F	15	F	25	V	35	V
6	V	16	V	26	V	36	V
7	F	17	V	27	V		
8	V	18	V	28	V		
9	V	19	F	29	F		
10	F	20	F	30	F		

Tema 6

1	V	11	F	21	V	31	V	41	F
2	V	12	F	22	V	32	F		
3	F	13	F	23	V	33	V		
4	V	14	V	24	F	34	V		
5	V	15	F	25	V	35	V		
6	V	16	F	26	F	36	F		
7	F	17	V	27	V	37	F		
8	V	18	F	28	F	38	F		
9	F	19	V	29	V	39	F		
10	V	20	F	30	V	40	F		

UNIVERSIDAD DE
CASTILLA - LA MANCHA

I.S.B.N. 84-699-3109
MOT - 011

Dep. Legal: CR-514-99

Librería